



Universitat Autònoma de Barcelona

# **Síntesi de nanopartícules de $\text{TiO}_2$ fàcilment processables i el seu ús per a fabricar a baixa temperatura cel·les solars sensibilitzades**

**Pau Bosch Jiménez**

**Directors:**

**Dra. Mónica Lira-Cantú**

**Dr. Jose Antonio Ayllón Esteve**

**Màster Universitari en Ciència i tecnologia químiques**

**Mòdul d'Iniciació a la Recerca i treball fi de màster**

**Departament de Química**

**Facultat de Ciències, setembre de 2011**





Universitat Autònoma de Barcelona

*Memòria presentada per superar el mòdul d'Iniciació a la  
Recerca i treball de fi de màster corresponent al Màster  
Universitari en Ciència i tecnologia químiques.*

Pau Bosch Jiménez

Vist i plau:

Dra. Mónica Lira-Cantú

Dr. Jose Antonio Ayllón Esteve

Bellaterra, 1 de setembre de 2011



## Agraïments

Vull agrair a la Dra. Mónica Lira-Cantu del CIN2 i al Dr. José Antonio Ayllón del Departament de Química de la UAB la possibilitat de realitzar al meu treball de fi de màster sota la seva excel·lent direcció i basat en un tema important per al futur i el desenvolupament sostenible de la societat. Agrair en especial a la Mónica tot el suport donat i les aportacions en els moments importants. Del Dr. José Antonio Ayllón vull ressaltar la seva implicació, motivació i rigor per a transmetre els seus coneixements científics a la gent del seu entorn i el seu esforç i constància en l'assessorament d'aquest treball. També vull agrair a tots els professors que he tingut durant el primer semestre del Màster Universitari en Ciència i tecnologia químiques la seva bona docència i tots els coneixements divulgats que han permès ampliar la meva cognició química.

Aquest treball ha estat possible gràcies al suport tècnic rebut en la caracterització de les mostres. Agrair a la Dra. Concha Domingo i en Julio Fraile de l'ICMAB el treball ràpid i eficient en la mesura dels difractogrames de raigs X i d'anàlisis BET. A la Dra. Belén Ballesteros de CIN2, li vull agrair les fantàstiques sessions de microscòpia electrònica realitzades en el Servei de Microscòpia de la UAB i a l'ICMAB. Al Dr. Ramón Alibés i en Toni Figueras de Química Orgànica agrair-li l'ajuda en el registre dels espectres de RMN i la utilització del seu microones. També cal destacar el suport i els coneixements rebuts de la Dra. Fina Pons de la Unitat de Química Inorgànica i la possibilitat d'utilitzar l'espectrofotòmetre IR.

L'obtenció de resultats no és possible sense un entorn confortable i agradable, en aquest sentit vull agrair a l'Irene, el Dr. Youhai, en Gerardo i en Thomas l'hospitalitat, l'amabilitat i els seus consells. També vull agrair a totes les persones que he tingut al costat durant aquest temps que sense ells no seria el que sóc, que m'han ajudat a superar les dificultats i que m'han donat l'empenta que ha fet possible aquest treball.

Als meus pares els vull agrair l'educació que m'han donat dia a dia, la vida que m'han permès viure i els esforços que han fet per a permetre la possibilitat d'estudiar. Dels meus germans, les seves respectives parelles, els hi tinc en compte tots els consells i els agraeixo els bons moments transcorreguts durant aquest període ja que han sigut el copet a l'espatlla necessari per caminar en aquest treball.

Per últim donar-te les gràcies a tu, Laia, primerament per les correccions lingüístiques en el treball; segon, pels consells, aportacions, reflexions i discussions que m'ajuden a créixer com a persona; en tercer lloc, per comprendre, apreciar-me, estimar-me i fer-me sentir estimat i, finalment, per ser com ets, simplement fantàstica!

Pau.



No hi ha res nou a sota el Sol, però quantes coses velles hi  
ha que encara no coneixem.

*Ambrose Gwinett Bierce*





## Resum

La gran demanda energètica i la problemàtica dels combustibles fòssils i d'altres recursos per a obtenir energia posen de manifest la necessitat de desenvolupar tecnologies netes, sostenibles i econòmicament viables de generació d'energia. En aquest àmbit, les cel·les solars sensibilitzades amb colorant (*Dye Sensitized Solar Cells*, DSSC), que transformen l'energia solar a energia elèctrica, són una solució factible. A més, el desenvolupament de mètodes per a construir aquestes cel·les a baixa temperatura permetria fabricar-les sobre substrats plàstics, fet que els donaria un valor afegit i permetria una producció en continu, ràpida i amb baix cost tant, econòmic, com d'impacte ambiental. Aquest treball presenta el desenvolupament d'un mètode de producció a baixa temperatura (140 °C) de DSSC, amb eficiència de 5,9 % sobre substrats FTO/vidre. Aquest valor és superior a la majoria de les eficiències reportades a la bibliografia de DSSC construïdes a baixa temperatura.

Les capes mesoporoses que formen els elèctrodes de les DCCS es disposen per *doctor blade* a partir d'una pasta composta per nanopartícules de TiO<sub>2</sub>, de 4-8 nm, recobertes d'àcid 3,6,9-trioxadecanoic, per nanopartícules de Degussa P25, de 20-25 nm, i com a dissolvents només s'utilitza aigua i etanol. L'aplicació d'un tractament a 140 °C permet eliminar la matèria orgànica de la superfície de les nanopartícules de 4-8 nm i unir-les a les de Degussa P25. Aquest fet permet obtenir capes mesoporoses sinteritzades de 6 µm de gruix. A més, l'aplicació d'un post-tractament, en el qual s'utilitza l'àcid hexafluoro titànic (IV), produeix un lleuger increment en l'eficiència.

Endemés, l'obtenció de capes primes de TiO<sub>2</sub> sobre substrats plàstics és un tema d'actualitat a causa de la falta de mètodes de deposició a baixa temperatura. En aquest context, s'ha sintetitzat, mitjançant processos respectuosos amb el medi ambient nanopartícules de TiO<sub>2</sub> cristal·lí modificades superficialment amb lauril gal·lat i àcid 3,6,9-trioxodecanoic. Les nanopartícules poden ser dispersades en dissolvents orgànics i aigua respectivament, fet que permet obtenir suspensions estables i de fàcil manipulació. Aquestes poden ser utilitzades com a precursors per a obtenir capes primes a baixa temperatura de TiO<sub>2</sub> cristal·lí. En concret, les capes primes formades per nanopartícules de TiO<sub>2</sub> modificades amb àcid 3,6,9-trioxodecanoic s'han utilitzat com a *blocking layer* en les DSSC construïdes a baixa temperatura.



## Abreviatures

$\Delta$	Energia calorífica
a-Si	Silici amorf
ATR-FTIR	Transformada de Fourier de l'infraroig de la reflectància total atenuada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BL	<i>Blocking layer</i>
c-Si	Silici cristal·lí
CVD	Deposició química per vapor
DSSC	Cel·la/es solar sensibilitzada amb colorant
$e^-$	Electrons
$E_{bg}$	Energia del <i>band gap</i>
EDX	Energia de dispersió raigs X
EPT	<i>Energy payback time</i>
Eq.	Equació
<i>et al.</i>	( <i>et alii</i> ) i altres
eV	Electrovolts
Fig.	Figura
FF	<i>Fill factor</i>
FTO	Òxid d'estany dopat amb fluor
GaAs	Arseniür de gal·li
h	Hora/es
HR-TEM	Microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució
IPCE	Eficiència quàntica
ITO	Òxid d'indi i estany
$J_{sc}$	Densitat de corrent de circuit curt
kV	Quilovolt
LG	Lauril gal·lat
LMTC	Transferència de carrega del lligand al metall
MEK	Metil etil cetona
min.	Minut/s
mM	Mil·limolar (mmols L <sup>-1</sup> )
MPa	MegaPascal
MPN	3-metoxipropionitril
N3	Cis-bis(isotiocianat)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilat) ruteni (II)
NP	Nanopartícula o nanopartícules
NTC	Nanotubs de carboni
P	Procés
P25	Òxid de titani nanocristal·lí Degussa P25
PEN	Polietilè naftalat

PET	Polietilè tereftalat
R	Resistència
RMN	Ressonància magnètica nuclear
rpm	Revolucions per minut
RX	Raig X
S	Sensibilitzador o colorant
S*	Sensibilitzador excitat
S <sup>+</sup>	Sensibilitzador oxidat
SAED	Difracció d'electrons d'una area seleccionada
SEM	Microscòpic electrònic de rastreig
st	Vibracions de tensió
Susp.	Suspensió
TBP	4-tert-butylpiridina
TCO	Òxid conductor transparent
THF	Tetrahidrofurà
TiO <sub>2</sub> -LG	Nanopartícules d'òxid de titani modificades superficialment amb LG
TiO <sub>2</sub> -TODA	Nanopartícules d'òxid de titani modificades superficialment amb TODA
TODA	3,6,9-trioxadecanoic
TTIP	Tetraisopropòxid de titani (IV)
TW	Terawatt
UV	Ultraviolat/da
v	Volum
VIS	Visible
V <sub>oc</sub>	Voltatge en circuit obert
W	Watts
XRD	Difractograma de raigs X
δ	Desplaçament químic
η	Eficiència en la conversió d'energia solar a electricitat
λ	Longitud d'ona
μS	MicroSiemens
ν	Freqüència

# Índex

<b>1. Introducció .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Part experimental.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Reactius .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Procediments experimentals .....</b>	<b>9</b>
2.2.1. NP de TiO <sub>2</sub> modificades superficialment amb LG (TiO <sub>2</sub> -LG).....	9
2.2.2. NP de TiO <sub>2</sub> modificades superficialment amb TODA (TiO <sub>2</sub> -TODA).....	10
2.2.3. Fabricació de les DSSC.....	10
<b>2.3. Caracterització.....</b>	<b>11</b>
<b>3. Resultats i discussió .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1. Síntesi de nanopartícules de TiO<sub>2</sub> modificades superficialment .....</b>	<b>12</b>
3.1.1. Nanopartícules de TiO <sub>2</sub> modificades amb lauril gal·lat .....	12
3.1.2. Nanopartícules de TiO <sub>2</sub> modificades amb àcid 3,6,9-trioxadecanoic .....	16
<b>3.2. Preparació i caracterització de capes primes .....</b>	<b>20</b>
3.2.1. Capes primes dipositades a partir de les NP de TiO <sub>2</sub> -LG .....	20
3.2.2. Capes primes dipositades a partir de les NP de TiO <sub>2</sub> -TODA .....	21
<b>3.3. Desenvolupament de la pasta per a obtenir capes mesoporoses.....</b>	<b>23</b>
<b>3.4. Optimització i caracterització de DSSC a baixa temperatura .....</b>	<b>26</b>
3.4.1. Optimització del tractament dels elèctrodes.....	26
3.4.2. Influència del post-tractament amb H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> .....	27
3.4.3. Influència de la BL.....	29
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>30</b>
<b>Annexos.....</b>	<b>31</b>
Annex 1. Últims avenços destacats en cada un dels components de les DSSC .....	31
Annex 2. Fórmula de Scherrer .....	32
Annex 3. Estimació de l'energia del <i>band gap</i> (E <sub>bg</sub> ).....	32
Annex 4. Espectre ATR-FTIR de les NP Degussa P25-LG.....	32
Annex 5. Espectre UV/VIS de les capes primes de TiO <sub>2</sub> -LG .....	33
Annex 6. Possibles aplicacions de les NP de TiO <sub>2</sub> -LG .....	33
Annex 7. Eficiència i eficiència quàntica externa en les DSSC .....	34
Annex 8. Taula d'eficiències de les DSSC construïdes a alta temperatura.....	35
Annex 9. Modificacions de la pasta 30/70-500 .....	35
Annex 10. Procés de construcció de les DSSC .....	36
Annex 11. DSSC construïdes amb diferents gruixos de BL .....	37
<b>Bibliografia .....</b>	<b>39</b>



## 1. Introducció

L'any 2050 es preveu una demanda energètica mundial d'uns 43 TW, molt superior als 13 TW consumits al 2005. Les reserves limitades dels combustibles fòssils, a més dels danys al medi ambient produïts per la seva combustió, fan necessari desenvolupar estratègies sostenibles, netes i econòmicament viables d'obtenció d'energia.<sup>1</sup> L'ús a gran escala de cel·les fotoelectroquímiques que transformin l'energia solar a electricitat és una alternativa factible als combustibles fòssils. En el cas que el 0,16 % de la superfície terrestre fos coberta de plaques solars i presentessin una eficiència del 10 % en la conversió de llum solar a electricitat, s'obtidrien 60 TW d'energia, satisfent àmpliament la demanda energètica mundial.<sup>2,3</sup> Un factor clau en aquest escenari és disposar d'una tecnologia que permeti produir un gran volum de cel·les solars en un temps relativament reduït mitjançant una producció de baix cost.

Al 2009, les cel·les solars basades en silici cristal·lí (c-Si) dominaven el 80 % del mercat amb una eficiència en les millors cel·les comercials del 18 %.<sup>3</sup> Tot i que el silici és un material molt abundant, aquests dispositius tenen un alt cost de fabricació ja que l'ús de materials d'alta puresa, la producció i el processat dels quals requereixen elevades quantitats d'energia. Això comporta que el temps necessari per a produir l'energia utilitzada en la seva construcció (*energy payback time*, EPT) és relativament elevada (2,2 anys).<sup>2-4</sup>

L'altre 20 % del mercat correspon a cel·les solars basades en tecnologies de capa prima: silici amorf (a-Si), CIGS (diseleniür de coure indi i gal·li), CdTe, GaAs, etc. Per una banda, aquests dispositius ofereixen la possibilitat d'utilitzar substrats flexibles, augmentant així les seves aplicacions, a més de tenir un EPT més petit, d'un any aproximadament.<sup>4</sup> Per altra banda, actualment presenten eficiències similars o inferiors a les cel·les de c-Si (els valors dels millors mòduls comercials són 6,7; 12,0; 11,1 i 18,4 % respectivament),<sup>5,6</sup> tenen temps de vida més curts i utilitzen matèries primeres poc abundants i tòxiques (In, Te).<sup>2,7</sup>

Al 1991 O'Regan i Grätzel van descriure un cel·la fotovoltaica basada en materials de puresa relativament baixa que mostrava eficiències acceptables, de l'ordre del 7-8 %.<sup>8</sup> Aquests dispositius s'anomenen cel·les solars sensibilitzades amb colorant (*Dye Sensitized Solar Cells*, DSSC). La introducció del colorant cis-bis(isotiocianat)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilat) ruteni (II), anomenat N3, va permetre augmentar l'eficiència fins el 10 %.<sup>9</sup>

La configuració bàsica de les DSSC (Fig. 1) utilitza com a substrat un vidre, el qual té dipositat una pel·lícula transparent d'òxid conductor (*transparent conductor oxide*, TCO) (Fig.1). Els TCO més usats són l'òxid d'estany dopat amb fluor (*fluorine-doped tin oxide*, FTO) i l'òxid d'estany i indi (*indium tin oxide*, ITO). A sobre del TCO, s'hi diposita una capa prima i

compacta de  $\text{TiO}_2$  d'uns 50 nm de gruix (*blocking layer*, BL) (Fig. 1). Aquesta capa s'ha de dipositar de manera molt homogènia a sobre del substrat, els mètodes més usuals són *spin coating* seguit d'una calcinació o deposició química per vapor (*chemical vapour deposition*, CVD).<sup>10</sup>

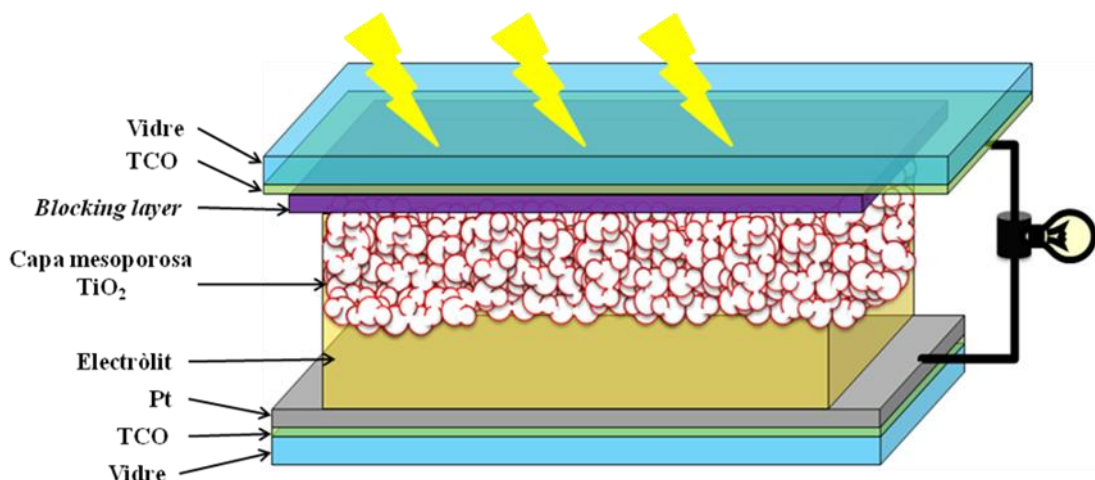


Fig. 1. Esquema de les diferents parts de les DSSC.

A la superfície de la BL, s'hi diposita una capa mesoporosa d'òxid de titani ( $\text{TiO}_2$ ), el gruix òptim és de 8-12  $\mu\text{m}$ , estructurada per nanopartícules (NP) de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) de 15-20 nm de diàmetre i la porositat és del 50-65 % (Fig. 1). Aquestes característiques permeten obtenir pel·lícules amb gran àrea superficial.<sup>2,11</sup> Per a obtenir la capa mesoporosa es prepara una suspensió col·loïdal formada per NP de  $\text{TiO}_2$ , un dissolvent i un tensioactiu. La suspensió es diposita sobre la BL mitjançant tècniques d'impressió com *screen printing* o *doctor blade*.<sup>12</sup> Seguidament, es calcina la pel·lícula mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  a 450  $^{\circ}\text{C}$ <sup>13</sup> per a eliminar els compostos orgànics provinents de la suspensió col·loïdal de  $\text{TiO}_2$  i per a obtenir una bona connectivitat entre partícules (sinterització). Per a millorar la connectivitat, s'hi apliquen post-tractaments, el més utilitzat és tractar la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  amb una dissolució de tetraclorur de titani ( $\text{TiCl}_4$ ). Aquest procés permet millorar la connectivitat entre NP mitjançant un dipòsit addicional d'òxid de titani.<sup>9,14</sup>

A la superfície de les nanoestructures d'òxid de titani, s'hi adsorbeix el sensibilitzador. Els més utilitzats són complexos de ruteni amb lligands tipus bipyridina amb grups àcid carboxílics.<sup>9</sup> L'adsorció del colorant a la capa mesoporosa es produeix per una simple immersió de la pel·lícula de  $\text{TiO}_2$  en una solució del colorant en etanol. Els grups carboxílics permeten l'adsorció eficient del colorant a la superfície de l'òxid de titani.<sup>11</sup>

Els porus continguts a la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  s'omplen d'un electròlit (Fig. 1) que també està en contacte amb el contraelectrode. El component clau de l'electròlit és el parell



redox  $I/I_3^-$  ( $I_3^- \equiv I_2 + I^-$ ). El iodur s'afegeix en forma de iodur de liti dissolt en solvents orgànics polars apròtics (acetonitril,<sup>15</sup> 3-metoxipropionitril (MPN)<sup>16</sup>). El dissolvent ha de ser químicament inert, tenir una viscositat baixa i ser bon solvent pel parell redox però no ha de solubilitzar el colorant ni afavorir la corrosió dels materials que componen els elèctrodes. Acostumen a incorporar també altres additius com la 4-tert-butylpiridina (TBP). Un dels electròlits més utilitzats és 0,5 M LiI, 0,03-0,05 M  $I_2$  i 0,5 M TBP en MPN.

El component clau del contraelèctrode és el platí (Pt) que permet catalitzar la reducció de triiodur a iodur. Aquest contraelèctrode conté una fina pel·lícula de Pt ( $\sim 5 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) sobre el FTO (Fig. 1), així el contraelèctrode queda transparent. El platí es diposita mitjançant mètodes d'electrodeposició o descomposició tèrmica de compostos de clorur de platí.<sup>2</sup>

La Figura 2, mostra un esquema del funcionament de les DSSC. En primer lloc, el colorant (S) és excitat per l'absorció de llum (Fig. 2, P1). Després, el colorant fotoexcitat ( $S^*$ ) transfereix l'electró a la capa mesoporosa del semiconductor  $TiO_2$  (Fig. 2, P2), aquest procés és molt ràpid (el temps de vida mitjà de  $S^*$  és de l'ordre de femtosegons) i és possible gràcies a que l'energia del nivell LUMO del sensibilitzador és superior a la banda de conducció del  $TiO_2$ . En absència de radiació, la banda de conducció del  $TiO_2$  està molt poc poblada induint que aquest material es comporti com a aïllant. En canvi, quan tenim fotoexcitació, l'injecció d'electrons a la banda de conducció permet que la pel·lícula de  $TiO_2$  sigui conductora. Els electrons s'han de moure de nanopartícula a nanopartícula fins arribar a la BL (Fig. 2, P3), aleshores l'electró és transferit a l'elèctrode TCO que està connectat al circuit extern, aquest procés de percolació és relativament lent (ms). Quan el  $S^*$  transfereix l'electró al  $TiO_2$ , el colorant queda oxidat ( $S^+$ ). El iodur present a l'electròlit pot reduir ràpidament aquesta espècie (Fig. 2, P4), en un ordre de temps de nanosegons. En aquesta reacció redox s'obté com a producte  $I_3^-$  i és reduït a  $I^-$  en el contraelèctrode amb els electrons provinents de l'elèctrode mitjançant el circuit elèctric extern (Fig.2, P5). Aquest procés (P5) s'ha de catalitzar per platí per aconseguir una velocitat de reacció adequada.<sup>11,17,18</sup>

Els processos descrits en el paràgraf anterior són els necessaris per a transformar l'energia dels fotons en energia elèctrica però competeixen amb processos indesitjables que minven l'eficiència de la cel·la. El sensibilitzant fotoexcitat ( $S^*$ ) es pot relaxar a S (Fig. 2, P6) emetent energia calorífica de baixa qualitat. Aquest procés és poc important ja que la constant cinètica és de l'ordre de  $10^{-8}$  s mentre que el procés 2 (P2) és molt més ràpid ( $10^{-13}$  s). També es pot evitar amb colorants que tinguin molta facilitat oxidar-se.<sup>2,17,18</sup>

La reducció del catió  $S^+$  amb electrons provinents del semiconductor  $TiO_2$  (Fig. 2, P7) és un procés de recombinació que competeix amb la reacció redox del  $S^+$  i l'electròlit ( $I^-/I_3^-$ ). La

reducció del  $S^+$  a través de l'electròlit es afavorida ja que és més ràpida que la transferència de l'electró per part del  $TiO_2$ .<sup>2,17</sup>

El principal procés de recombinació en les DSSC es produeix per la reducció del  $I_3^-$  a  $I^-$  mitjançant els electrons de la fase mesoporosa  $TiO_2$  (Fig. 2, P8). L'addició de substàncies a l'electròlit (TBP) que s'adsorbeixen a les zones de la superfície del  $TiO_2$  no recobertes pel colorant impedeixen en gran mesura que es produeixi aquesta recombinació.<sup>19</sup> La BL ajuda a impedir les recombinacions entre els electrons fotoinjectats i els ions  $I_3^-$  a la interfase FTO/electròlit.<sup>10</sup> A més, l'activitat catalítica del Pt al contraelectrode accelera la reducció del  $I_3^-$  i afavoreix que els electrons circulin pel circuit exterior i ajuda a disminuir les recombinacions. No obstant això, la importància d'aquesta via de recombinació augmenta en incrementar la densitat d'electrons al  $TiO_2$  de la capa mesoporosa, principalment per les resistències causades per la deficient interconnexió entre NP.<sup>11</sup>

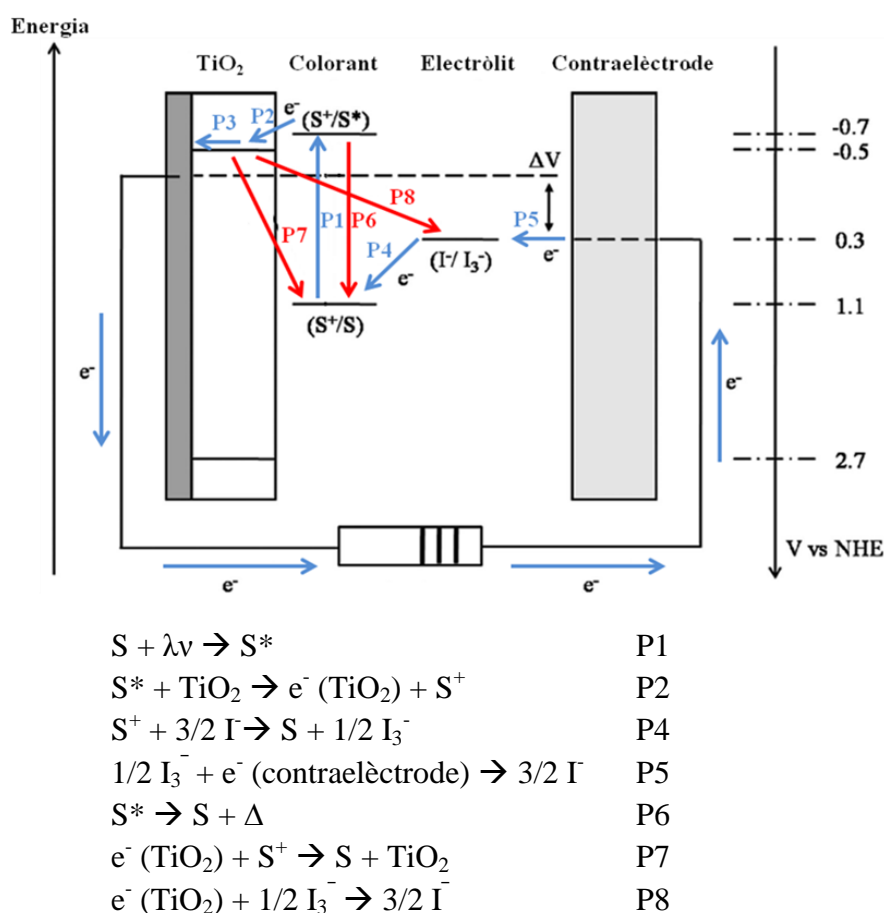


Fig. 2. Esquema dels principals processos electrònics a les DSSC. Adaptat de la ref. 2

Des de l'any 1991, les DSSC han estat intensivament estudiades i desenvolupades. De fet, des d'aleshores, el nombre de treballs dedicats a les DSSC està creixent exponencialment. El gran interès en aquest tipus de cel·les es justifica pels importants avantatges potencials respecte les altres tecnologies: baix cost de producció, EPT baix, ús de materials de puresa estàndard, un

millor comportament amb llum difusa i amb altes temperatures que la resta de cel·les fotovoltaïques i diversitat de dissenys (transparència, multicolors, flexibilitat, lleugeresa, cel·les bifacials, etc.) que facilitaria la seva integració als edificis o productes.<sup>2</sup>

Tot i això, aquests avantatges són potencials, és a dir, avui dia la comercialització o la producció industrial de les DSSC encara no és un fet ja que presenten certes limitacions. A causa del gran nombre de fenòmens físics i químics que tenen lloc a les DSSC, la superació d'aquestes limitacions requereix una visió multidisciplinària i la millora individual dels components.<sup>20</sup> A l'Annex 1 s'hi exposen els últims avenços destacats en cada un dels components de les DSSC.

Un aspecte clau per a introduir al mercat qualsevol tipus de cel·les solars és dissenyar processos de producció que es puguin portar a terme a gran escala amb costos ambientals i econòmics reduïts. Han d'estar basats en processos *roll-to-roll*, que requereixen substrats flexibles en substitució del vidre. Tot i que també es poden utilitzar làmines metàl·liques per a substituir els substrats de vidre, el més indicats i usuals són els plàstics recoberts de TCO, els més utilitzats són polietilè naftalat (ITO/PEN) o polietilè tereftalat (ITO/PET). La limitació dels substrats plàstics és la incompatibilitat amb els tractaments tèrmics actualment emprats tant per a dipositar la BL com durant l'etapa de sinterització de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (Annex 1).

La part de les DSSC que s'optimitza en aquest treball és l'elèctrode d'òxid de titani fent especial èmfasi en treballar a baixa temperatura, en atmosfera oberta i seguint els principis de la Química Verda o Sostenible.<sup>21</sup> Actualment, els mètodes proposats per a construir elèctrodes a baixa temperatura inclouen múltiples etapes discontinúes i lentes que impossibiliten la producció en continu (*roll-to-roll*). A més, les DSSC fabricades a baixa temperatura sobre plàstic tenen eficiències notablement inferiors a les homòlogues a alta temperatura. Aquestes eficiències sovint són d'un 5-6 %<sup>22</sup> tot i que, Yamaguchi *et al.* ha reportat eficiències del 7,6 %.<sup>23</sup>

La dificultat de preparar elèctrodes de  $\text{TiO}_2$  eficaços a baixa temperatura resideix en el fet que la cristal·lització dels precursors i la sinterització de les NP demanen altes temperatures ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ). Algunes alternatives estudiades es basen en l'ús d'altres òxids semiconductors que cristal·litzen en condicions suaus ( $\text{ZnO}$ <sup>24</sup> i el  $\text{SnO}_2$ <sup>25</sup>). Malauradament, les cel·les que incorporen aquests òxids presenten eficiències menors ja que tenen menor superfície específica i tenen problemes d'estabilitat (el caràcter àcid del colorant dissol lentament aquest òxid semiconductor).<sup>26</sup> Per tant, el  $\text{TiO}_2$  és el material ideal per a fabricar elèctrodes considerant que és molt estable, relativament econòmic, no tòxic, biocompatible i abundant.

L'òxid de titani cristal·lí es pot trobar en diferents estructures cristal·lines: rútil, anatasa, brookita,  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , etc.<sup>26,27</sup> La més emprada per construir DSSC és l'anatasa ja que és la més fàcil d'obtenir i la que té una àrea superficial més elevada. També s'han reportat cel·les amb les altres formes al·lotròpiques o en altres nanoestructures (*nanorods*, *nanowires*, *nanotubes*, etc.).<sup>2</sup> No obstant això, els millors resultats s'han obtingut fent servir NP d'anatasa.

Existeix un nombre elevat de processos per a sintetitzar NP d'òxid de titani. A nivell industrial es poden destacar els processos químics "Sulfat"<sup>28</sup> i Aerosil®.<sup>29</sup> Aquest últim patentat per Degussa s'utilitza per a sintetitzar industrialment diferents semiconductors, entre ells el  $\text{TiO}_2$  P25. El P25 està compost per una mescla en massa d'anatasa:ruteni 80:20, s'empra com a material de referència en el camp de la fotocàtlisi i també per fer DSSC. A nivell de laboratori, els mètodes químics principals són el sol-gel i l'hidrotermal.<sup>30</sup> L'obtenció de NP d'òxid de titani s'aconsegueix per hidròlisi d'un precursor de titani sota condicions determinades. La limitació d'aquests mètodes és que inclouen etapes a alta temperatura o elevades pressions que no permeten transferir els mètodes a nivell industrial.

Les partícules d'òxid de titani es suspenen amb l'ajuda d'un dissolvent per tal d'obtenir pastes o suspensions col·loïdals que permeten la preparació de les capes poroses mitjançant diferents tècniques: *doctor blade* és una tècnica indicada a nivell de laboratori, mentre que *screen-printing* i *inkjet printing* són més òptimes utilitzar-les a escala industrial. Si la suspensió té baixa viscositat és possible dipositar la capa mitjançant *spraying*, aquest mètode disminueix molt la possible aparició d'esquerdes.<sup>22</sup> Altres mètodes de deposició adequats per precursors de baixa viscositat són el *spin coating*<sup>31</sup> i el *dip coating*.<sup>32</sup> La limitació d'aquests mètodes és el poc gruix de la capa resultant. Un mètode alternatiu és la deposició electroforètica.<sup>33,34</sup> Els elèctrodes a baixa temperatura s'han d'obtenir a partir de pastes d'òxid de titani que utilitzen com a solvents aigua o dissolvents orgànics volàtils (etanol, metanol) sense additius orgànics. Això és necessari ja que els post-tractaments (temperatures no superiors a 150 °C) no permeten eliminar compostos orgànics amb alts punts d'ebullició. En el cas que no s'eliminessin aquests compostos, quedarien retinguts a la capa de  $\text{TiO}_2$  i impossibilitarien un bon contacte físic i elèctric entre partícules. L'absència però, d'additius orgànics, dificulta el control de les propietats reològiques i la tensió superficial de les pastes, fet que produeix diferents problemes quan s'asseca la capa fina de  $\text{TiO}_2$  (repartiment irregular del material i l'aparició d'esquerdes).

Un cop dipositada la capa fina d'òxid de titani, s'ha d'aplicar un tractament per sinteritzar les NP de  $\text{TiO}_2$ . L'aplicació de temperatures inferiors a 150 °C és el tractament més simple però ni la eficiència ni l'estabilitat mecànica de les cel·les resultants són comparables a les cel·les sinteritzades a alta temperatura.<sup>35-38</sup> L'aplicació de pressions elevades (200 MPa),

introduïda per Hagfeld *et al.*,<sup>16</sup> sobre la pel·lícula d'òxid de titani és el mètode que actualment ha donat millors eficiències en DSSC construïdes a baixa temperatura.<sup>23</sup>

Una altra estratègia estudiada per diferents equips és la formulació de pastes compostes per NP d'anatasa i un precursor molecular de  $\text{TiO}_2$ . Quan es transforma en  $\text{TiO}_2$  actua com a ciment entre les NP, d'aquesta manera, es substitueix el sinteritzat tèrmic per un procés químic en el qual la connexió entre NP s'aconsegueix gràcies al creixement de  $\text{TiO}_2$  addicional. L'alternativa més senzilla descrita és l'addició de tetraisopropòxid de titani (IV) (TTIP) a la suspensió de  $\text{TiO}_2$ ,<sup>32,39,40</sup> però dóna resultats contradictoris a causa, probablement, de la dificultat en controlar el grau d'hidròlisi del TTIP durant la manipulació de la pasta. Una estratègia semblant que ha mostrat resultats satisfactoris és utilitzar NP de mida molt petita (<10 nm) que actuen com una cola, unint les NP de mida superior.<sup>41</sup> Altres alternatives estudiades per a afavorir el sinteritzat a baixes temperatures és el tractament molt prolongat sota llum ultraviolada<sup>39,42</sup> o la CVD.<sup>43</sup> La transferència d'aquests mètodes a escala industrial té un elevat cost econòmic comportat per l'alt consum energètic, necessitat d'instruments complexos i requereix mesures de seguretat.

Les cel·les preparades a baixa temperatura gairebé mai incorporen BL perquè els mètodes emprats sobre FTO/vidre no són viables sobre substrats termolàbils. El desenvolupament de mètodes químics que permetessin dipositar capes primes de  $\text{TiO}_2$  a baixa temperatura permetria incorporar aquest element en les DSSC construïdes a baixa temperatura. A més, les capes primes d'aquest semiconductor tenen un gran ventall d'aplicacions: recobriments òptics, sensors de gasos, capes de protecció, dispositius optoelectrònics, preparació de recobriments transparents conductors de l'electricitat, processos catalítics, etc.<sup>44,45</sup> El fàcil processament i el control de les propietats fisicoquímiques dels precursors utilitzats per fer les capes primes són elements indispensables per a obtenir les característiques òptimes per cada aplicació. La modificació superficial de NP inorgàniques mitjançant lligands orgànics és un mètode comú per millorar el seu processament com a tintes.<sup>46,47</sup> Aquestes modificacions permeten la suspensió de les NP en diferent solvents en funció de la naturalesa de les lligands superficials ancorats a la superfície de les NP. Això permet dipositar capes primes a partir de dissolucions col·loïdals. En canvi, si les NP no tenen lligands superficials mostren gran tendència a agregar-se, fet que s'accentua quan la mida de les partícules és de nanòmetres. Un cop dipositada la capa prima, la presència de lligands és un inconvenient, especialment quan no és possible un processat tèrmic a alta temperatura. Un objectiu clau és trobar un modificador superficial que tingui suficient afinitat per estabilitzar el material però que alhora, un cop dipositat el material, pugui ser eliminat de manera eficient amb el tractament més suau possible.

Considerant els anteriors antecedents, en aquest treball es planteja com a objectiu final el desenvolupament d'un procés d'obtenció de capes primes i de capes mesoporoses d'òxid de titani a baixa temperatura fàcilment escalable a nivell industrial per la seva aplicació en DSSC flexibles. Per a assolir aquest objectiu final es formulen els següents parcials específics:

-Sintetitzar les NP d'òxid de titani cristal·lines modificades superficialment amb compostos orgànics que afavoreixin la seva dispersió en dissolvents per un processament fàcil i obtenir capes primes a partir de suspensions col·loïdals de les NP sintetitzades.

-Caracteritzar les NP i les capes primes obtingudes i valorar l'aplicació de les capes com a BL en cel·les solars sensibilitzades construïdes a baixa temperatura.

-Utilitzar les NP sintetitzades per formular pastes i/o dispersions col·loïdals fàcils de processar que permetin aconseguir capes mesoporoses d'òxid de titani a baixa temperatura. Estudar com afecta a l'eficiència de la cel·la els diferents tractaments i post-tractaments a baixa temperatura (<150 °C).

## 2. Part experimental

### 2.1. Reactius

Les nanopartícules (NP) d'òxid de titani es sintetitzen mitjançant com a precursor el tetraisopropòxid de titani (IV) (TTIP) amb puresa superior al 97 % i subministrat per la casa Sigma-Aldrich. L'àcid clorhídric 37 % en aigua (HCl), els dissolvents etanol (EtOH) amb puresa superior al 99,5 % i el 1-butanol amb puresa del 98,5 % s'han obtingut de Panreac. El lauril gal·lat (LG) puresa del 99 %, l'àcid 3,6,9-trioxadecanoic (TODA) amb puresa 98,4 % i l'àcid hexafluorotitanic ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ) 60 % en aigua amb puresa del 99,9 % s'han obtingut de Sigma-Aldrich. Per la síntesi de pastes s'utilitza òxid de titani Degussa P25 (80 % anatasa : 20 % rútil) donat per Degussa (Delegació espanyola). Els substrats FTO que s'utilitzen per construir les DSSC són de Solems ( $R = 7\text{-}10\text{ ohms}$ , FTO de 600 nm de gruix aplicat per CVD, 3,1 mm de gruix de vidre). Els contraelectrodes són substrats FTO recoberts de platí (50 nm de gruix) mitjançant *e-beam*. S'ha utilitzat l'electròlit comercial AN50 (50 mM triiodur en acetonitril) de Solaronix. Per segellar les cel·les es va emprar el polímer *Surlyn* de DuPont. S'ha utilitzat aigua desionitzada Milli-Q (Millipore, conductivitat inferior a  $0,05\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ ).

### 2.2. Procediments experimentals

#### 2.2.1. NP de $\text{TiO}_2$ modificades superficialment amb LG ( $\text{TiO}_2\text{-LG}$ )

S'introdueixen 0,229 g de LG (0,670 mmols) dins d'un baló de 100 mL juntament amb 50,0 mL d'1-butanol. S'hi afegeixen 1,80 mL de HCl (21,7 mmols) amb agitació suau i 2,00 mL de TTIP (6,74 mmols) i dona una dissolució marró. Aquesta dissolució es posa a reflux. Quan fa 20 minuts que reflueix, s'hi addiciona 5,00 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Es manté en reflux durant 5 hores amb agitació constant. Transcorregut aquest temps, la suspensió es deixa refredar a temperatura ambient. Es transfereix la suspensió a un cristal·litzador i s'evapora dins l'estufa (Mettler) a sequedat a 55 °C. El sòlid obtingut es tritura amb un morter d'àngata fins a obtenir una pols fina de color teula.

La suspensió per fer capes primes a partir de les NP de  $\text{TiO}_2$  modificades superficialment amb LG ( $\text{TiO}_2\text{-LG}$ ) és una dispersió de  $\text{TiO}_2\text{-LG}$  en THF amb una concentració de  $20,0\text{ mg mL}^{-1}$ . La suspensió es posa 10 minuts al bany d'ultrasons (JPSelecta, 50 W) i posteriorment es deixa en agitació protegida de la llum durant 20 h abans d'utilitzar-la.

### 2.2.2. NP de TiO<sub>2</sub> modificades superficialment amb TODA (TiO<sub>2</sub>-TODA)

Es pesen acuradament 0,301 g de TODA (1,66 mmols) en un vas de precipitats de 100 mL. S'afegeixen al vas 40,0 mL EtOH, 1,00 mL de HCl (12,2 mmols) i 5,00 mL de TTIP (16,9 mmols) en agitació suau. En un erlenmeyer de 500 mL s'escalfen 250 mL de H<sub>2</sub>O. Quan estant en bullició vigorosa es posa la placa calefactora a 700 rpm i s'addiciona lenta i contínuament la dissolució de TTIP (velocitat d'addició aproximada de 40 mL min<sup>-1</sup>). S'evapora la suspensió fins a un volum de 40 mL amb bullició vigorosa i agitació. En aquest procés és convenient transferir la suspensió de l'erlenmeyer inicial de 500 mL a un vas de precipitats de 100 mL quan el volum de la suspensió és de 80 mL aproximadament. Evaporada la solució fins a 40 mL es posa al bany d'ultrasons durant 25 min. fins obtenir una suspensió translúcida amb tons groguencs. Per tal d'obtenir la solució per fer les capes primes compostes de NP de TiO<sub>2</sub>-TODA, s'agafen 3 mL de la suspensió mare i es dilueixen afegint 3 mL H<sub>2</sub>O (Susp.:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v). S'agafen 5 mL de la suspensió diluïda i s'hi afegeixen 15 ml EtOH (Susp. diluïda:EtOH 1:3 v:v).

El sòlid format per NP modificades superficialment amb TODA (TiO<sub>2</sub>-TODA) s'obté per evaporació a sequedat amb l'estufa a 50 °C de la suspensió col·loïdal mare. El sòlid obtingut és triturat amb un morter d'àgata fins a obtenir una fina pols blanca.

### 2.2.3. Fabricació de les DSSC

La preparació de la pasta optimitzada es crea a partir de 0,750 g del sòlid TiO<sub>2</sub>-TODA (30 % en massa del sòlid), en el quals s'hi afegeixen 1,750 g de P25 (70 % en massa del sòlid). A aquesta mescla de pols s'hi addiciona 3,00 mL H<sub>2</sub>O i 2,00 mL EtOH, i s'obté un volum de pasta de 5 mL, en la qual la concentració de sòlid és de 500 mg mL<sup>-1</sup>.

Els substrats FTO es netegen amb un tractament al bany d'ultrasons de 25 minuts per cada solvent: primer amb aigua i sabó, després amb aigua destil·lada i, en tercer lloc, amb EtOH. Posteriorment, els FTO són eixugats sota corrent de nitrogen (N<sub>2</sub>) i finalment se'ls aplica un tractament UV-O<sub>3</sub> (Novascan PSD-UV) durant 20 min.

La deposició de la BL es fa per *spin coating* (Laurell model WS-6505-6NPP/AS) a 4000 rpm utilitzant la suspensió de TiO<sub>2</sub>-TODA. A continuació, els substrats són il·luminats a 4,5 cm amb una bombeta de mitja pressió de Hg (125 W, HPK Cathodeon) durant 15 min., rentats 10 min. amb aigua destil·lada al bany d'ultrasons, esbandits amb EtOH i eixugats sota corrent de N<sub>2</sub>. Just abans de dipositar-hi la pasta d'òxid de titani s'il·luminen amb la bombeta de mitja pressió de Hg (radiació UV) durant 15 min. La deposició de la pasta d'òxid de titani per a obtenir la capa mesoporosa s'ha fet per *doctor blade*. Per a sinteritzar les NP s'apliquen



diferents tractaments a la placa (veure apartat 3.4). La solució de  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  0,600 M pel tractament de les capes poroses es prepara diluint 1 mL de  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  60 % en aigua a 100 mL. Aplicats els tractaments, la placa s'introdueix a l'estufa a 120 °C durant 60 min. abans de sensibilitzar-la. Per sensibilitzar les pel·lícules de  $\text{TiO}_2$  es submergeixen en una dissolució en EtOH del sensibilitzador N3 0,500 mM (Greatcell Solar S.A., Switzerland). Transcorregut aquest temps es construeixen les DSSC s'utilitza: com a contraelectrode substrat FTO recobert de Pt, com a electròlit el AN50 i el *surllyn* per segellar.

### 2.3. Caracterització

Es realitza l'espectre d'absorbància dels sòlids sintetitzats (en suspensió) i de les capes fines obtingudes per espectroscòpia UV/VIS (Heλios γ Thermo Corporation). L'espectroscòpia ATR-FTIR (Perkin Elmer Spectrum One, equipat amb un accessori de mostreig Universal) i el RMN (Bruker, 250 MHz) s'han emprat per caracteritzar les unions entre les NP de  $\text{TiO}_2$  i el modificador orgànic superficial. Per saber la puresa, la morfologia de la fase cristal·lina obtinguda i l'estimació de la mida de partícula s'ha utilitzat XRD (Rigaku Rotaflex RU-200B amb radiació  $\text{Cu K}_\alpha$ ). S'han analitzat les propietats superficials de les NP: BET, volum dels porus, etc. per anàlisis d'adsorció de nitrogen (Micromeritics ASAP 2000). La tècnica SEM i EDX ha permès obtenir el gruix i veure la morfologia i la naturalesa de les capes que formen les DSSC (Zeiss Merlin FE-SEM, treballant a 1 kV). S'han fet HR-TEM i SAED per veure el grau de dispersió, la forma i la mida de les NP modificades superficialment (JEOL JEM-2011, 200 kV).

Per a mesurar l'eficiència en la transformació de llum solar a energia elèctrica de les DSSC s'utilitza el simulador de llum solar Steuernagel Solarkonstant KHS1200 equipat amb un filtre AM1,5 i que desenvolupa les següents condicions: 1000  $\text{W m}^{-2}$ , AM1,5G i 72 °C. El calibratge s'ha dut a terme d'acord a la norma ASTM G173 i mitjançant el fotodíode S1227-1010BQ de la casa Hamamtsu. La intensitat de llum s'ajusta mitjançant un bolomètric Zipp & Konen CM-4 abans de cada mesura. Les corbes d'intensitat envers el voltatge s'han mesurat utilitzant un multímetre (Keithley 2601). Els anàlisis IPCE s'han dut a terme amb el sistema de mesura QE/IPCE de Oriel en intervals de 10 nm entre 300 i 800 nm.

### 3. Resultats i discussió

#### 3.1. Síntesi de nanopartícules de TiO<sub>2</sub> modificades superficialment

S'han desenvolupat dues noves rutes sintètiques d'obtenció de nanopartícules d'òxid de titani modificades superficialment per facilitar la seva dispersió en diferents dissolvents. Les rutes han estat dissenyades evitant etapes sota atmosfera controlada, sota pressió elevada o a temperatures superiors a 120 °C per a disminuir l'impacte mediambiental i seguir a la mesura del possible els principis de la Química Verda.

##### 3.1.1. Nanopartícules de TiO<sub>2</sub> modificades amb lauril gal·lat

El lauril gal·lat (LG) és l'èster de l'àcid gàl·lic i del dodecanol (Fig. 3). El LG és un producte comercial utilitzat habitualment com a antioxidant i regulador d'acidesa en productes alimentaris (E-312). Pot actuar com a lligand enediolat enllaçant-se a un catió metàl·lic mitjançant dos grups fenol desprotonats continus. El lligand enediolat té una elevada afinitat pel titani (IV) i quan s'enllacen a NP d'òxid de titani modifiquen les seves propietats fisico-químiques, especialment les propietats òptiques. Així, el catecol i derivats com l'àcid gàl·lic han estat usats per modificar NP d'òxid de titani,<sup>48</sup> però la síntesi i la caracterització de NP de TiO<sub>2</sub> modificades amb lauril gal·lat (TiO<sub>2</sub>-LG) (Fig. 3) no han estat prèviament reportades.

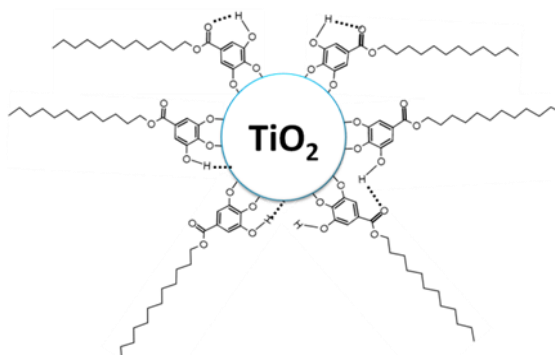
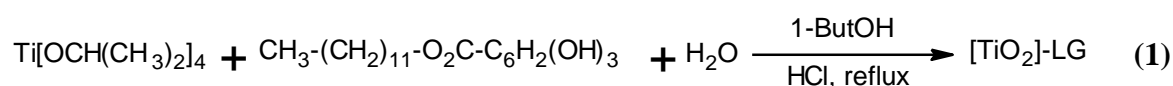


Fig. 3. Esquema de les NP de TiO<sub>2</sub>-LG.

Per a obtenir el material desitjat s'ha fet per mitjà de la hidròlisi d'un alcòxid de titani (TTIP) en presència del LG (**1**) i en medi àcid (HCl). La relació molar TTIP:LG emprada és 10:1



La síntesi s'ha fet a la temperatura de reflux utilitzant com a dissolvent el 1-butanol. El 1-butanol és considerat un solvent de baix impacte ambiental (*environmental friendly solvent*)<sup>49</sup> i té un punt d'ebullició suficientment elevat per afavorir l'obtenció de material cristal·lí però

suficientment baix per ser evaporat a baixa temperatura amb relativa facilitat. Com a solvents per a la síntesis de les NP de  $\text{TiO}_2$ -LG també s'han provat l'alcohol isopropílic i el THF donant resultats no satisfactoris. A causa de la solubilitat apreciable del producte en 1-butanol i la impossibilitat de separar el material per filtració o centrifugació, el producte s'ha aïllat per evaporació a 50 °C del dissolvent a sequedat. Les cadenes alifàtiques que contenen el grup lauril permeten que el sòlid obtingut mitjançant reflux amb 1-butanol sigui en alguns dissolvents orgànics com THF, 1-butanol o MEK. No obstant això, si les NP s'assequen a temperatures superiors a 50 °C, s'agreguen i deixen de ser dispersables en els dissolvents orgànics nombrats.

La caracterització mitjançant XRD (Fig. 4) confirma l'obtenció de NP de  $\text{TiO}_2$ . La fase cristal·lina que domina és l'anatasa i la mida de partícula estimada amb l'equació de Scherrer (Annex 2) és de 7 nm (eix (1 0 1)). També s'observen pics assignables a la fase cristal·lina  $\text{TiO}_2$ -B (Fig. 4 B (↓)), aquest és relativament poc habitual, però en un treball anterior del grup ja es va mostrar que la dopamina, que també conté la funció catecol, afavoria la formació de  $\text{TiO}_2$ -B.<sup>50</sup>

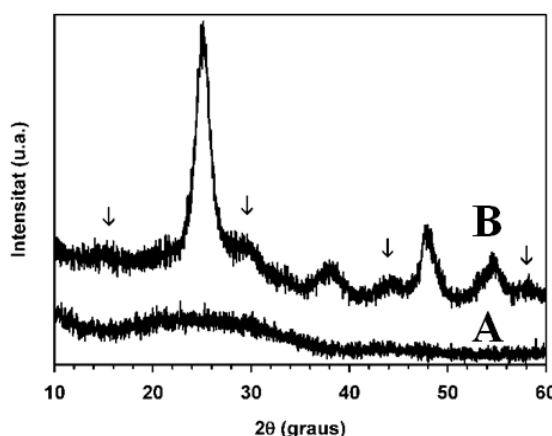


Fig. 4. Difractograma de RX.  $\text{TiO}_2$  amorf sintetitzat sense presència de HCl en la síntesi (A) i NP de  $\text{TiO}_2$ -LG sintetitzades amb presència de HCl (B).

En assajos preliminars es va determinar que la presència d'àcid clorhídric és necessari per a afavorir el creixement cristal·lí del  $\text{TiO}_2$  ja que en la seva absència s'obté un material amorf (Fig. 4 A). El mitjà àcid i la temperatura d'ebullició del 1-butanol facilita la dissolució de l'òxid de titani amorf i la seva reprecipitació ordenada. La coordinació del LG a la superfície del  $\text{TiO}_2$  (*capped agent*) limita el creixement de les partícules fet que permet obtenir partícules de mida nanomètrica. Això no obstant, donada la gran afinitat del lligand pel titani, una quantitat excessiva impediria la cristal·lització del  $\text{TiO}_2$ . Si disminuïm però, la seva proporció fins a una relació 20:1 Ti:LG, la presència de LG no és suficient per afavorir la dispersió de les NP en dissolvents orgànics.

A les imatges, que ens proporciona el HR-TEM (Fig. 5), que queda clara la presència de nuclis cristal·lins de forma irregular, però no permeten descartar la presència d'un percentatge

de material amorf. La mida dels nuclis es pot estimar que és entre 3-10 nm aprox. La SAED (Fig. 5) confirma la presència de fase cristal·lina anatasa ja que s'observen plans cristal·lins a distància 3,5 Å (corresponents als plans (1 0 1) de l'anatasa). Aquest resultat és coherent amb el difractograma de RX d'aquesta mostra (Fig. 4).

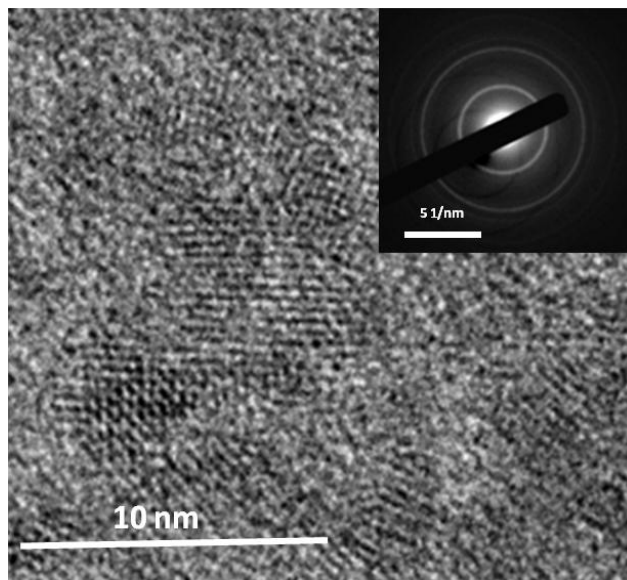


Fig. 5. Imatge de TEM representativa de NP de  $\text{TiO}_2$ -LG i anàlisi SAED de la mostra.

En l'espectre ATR-FTIR (Fig. 6) es mostra l'espectre del reactiu pur LG (Fig. 6 A) juntament amb l'espectre del  $\text{TiO}_2$ -LG (Fig. 6 B). Les bandes de vibració C-OH dels grups fenols a 3300 i 3450  $\text{cm}^{-1}$  presents a l'espectre LG es transformen amb una única banda ampla a l'espectre del  $\text{TiO}_2$ -LG. Així doncs, possiblement, la unió entre el titani i el LG és mitjançant un enllaç enediol, en el qual hi participen únicament dos grups fenols, mentre que el tercer fenol queda sense coordinar directament al titani. L'amplada d'aquesta banda ens suggereix que el grup fenol que no coordina al titani pot estar en diferents entorns, probablement perquè forma enllaços d'hidrogen amb espècies properes (oxígens del  $\text{TiO}_2$ , grups OH o èsters d'altres molècules de LG) contribueixen a l'eixamplament de banda de l'enllaç O-H del grup fenol. La banda del grup èster ( $\text{C}=\text{O}$  st 1665  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'espectre del LG apareix aproximadament en la mateixa posició que en l'espectre del  $\text{TiO}_2$ -LG (1680  $\text{cm}^{-1}$ ) i indica que aquest grup no intervé en la unió del LG i el  $\text{TiO}_2$ . Per tant, la disminució de l'intensitat i l'eixamplament de les bandes entre 1000 i 1770  $\text{cm}^{-1}$  de l'espectre  $\text{TiO}_2$ -LG (Fig. 6 B) és a causa de la reducció de graus de llibertat generada per l'enllaç del LG sobre la superfície del  $\text{TiO}_2$ . La unió descrita entre el  $\text{TiO}_2$  i el LG concorda amb el color marró teula del sòlid característic dels enllaços enediols formats pels grups catecols amb l'òxid de titani. Un comportament semblant s'observa amb l'àcid gàl·lic.<sup>48</sup>

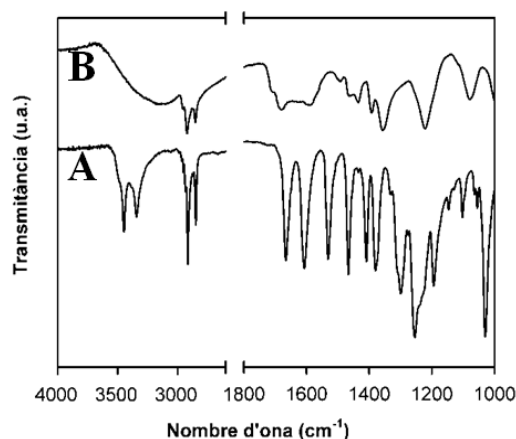


Fig. 6. Espectre ATR-FTIR del lauril gal·lat (A), el TiO<sub>2</sub>-LG (B).

L'espectre UV/VIS (Fig. 7) es pot explicar considerant la superposició de l'absorció de les NP de TiO<sub>2</sub> en la zona del UV, més una cua de la banda de transferència de carga del lauril gal·lat coordinat als centres de Ti situats a la superfície de les NP (LMTC). El pendent de la cua corresponen a la radiació absorbida pels nuclis de TiO<sub>2</sub> ( $\lambda < 380$  nm) permet estimar que l'energia del *band gap* ( $E_{bg}$ ) de les NP sintetitzades és de 3,26 eV (Annex 3) corresponen a l' $E_{bg}$  de l'anatasa nanocrystal·lina (3,22 eV, 385 nm).<sup>51</sup> La discretització dels nivells electrònics a causa de la disminució de la mida de la partícula possiblement provoca que la  $E_{bg}$  sigui superior a l'esperada. La cua de la banda, que correspon a les LMTC, té el màxim d'absorbància a la zona de la radiació UV però la seva absorbància s'amplia fins la zona del visible i és característica dels grups enediolats adsorbts sobre centres de titani.<sup>48</sup>

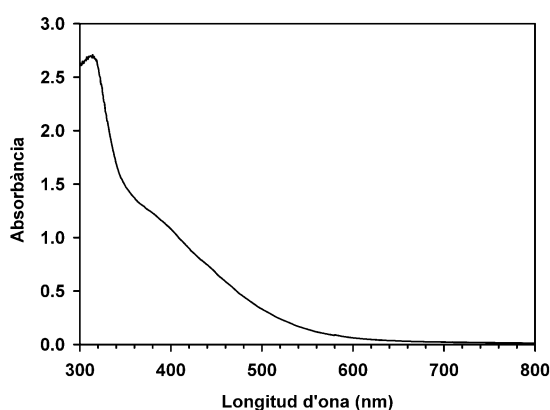


Fig. 7. Espectre UV/VIS de NP de TiO<sub>2</sub>-LG dissoltes en THF [0,3 mg mL<sup>-1</sup>].

Cal destacar que quan es posa en contacte el TiO<sub>2</sub> nanocrystal·lí Degussa P25 amb una dissolució en etanol de LG, el sòlid únicament adquireix una tonalitat lleugerament ataronjada. L'espectre ATR-FTIR (Annex 4) del filtrat confirma que les bandes causades pel LG són molt menys intenses que en el cas de les NP de TiO<sub>2</sub>-LG sintetitzades. Això indica que la síntesi de TiO<sub>2</sub> en presència de LG no només determina la mida de les partícules sinó també les propietats

superficials i afavoreix la presència de defectes superficials en els quals el titani té una disposició més favorable a l'adsorció de lligands enediolat (arestes, esglaons, etc).

### 3.1.2. Nanopartícules de TiO<sub>2</sub> modificades amb àcid 3,6,9-trioxadecanoic

L'àcid 3,6,9-trioxadecanoic (TODA) conté un grup àcid carboxílic terminal i una cadena amb tres grups èters. S'ha decidit utilitzar aquest àcid perquè, per una banda, el grup àcid carboxílic pot limitar el creixement de les nanopartícules, unint-se a la seva superfície i, per altra banda, la cadena polièter facilita la síntesi de NP en medi aquós, i permet prescindir de dissolvents orgànics i obtenir NP dispersables en aigua. La síntesi de NP de TiO<sub>2</sub> modificades amb TODA (TiO<sub>2</sub>-TODA) (Fig. 8), no ha estat prèviament reportada a la bibliografia.

Les NP de TiO<sub>2</sub>-TODA s'obtenen per hidròlisi d'un alcòxid de titani (TTIP) en presència de TODA i en medi àcid (2) a temperatura d'ebullició de l'aigua durant el temps necessari per reduir el volum inicial en un 80%. La relació molar TTIP:TODA emprada és 10:1. A causa de l'elevada solubilitat de les NP de TiO<sub>2</sub>-TODA, no es va poder aïllar el sòlid de forma efectiva per filtració o centrifugació, per això s'ha eliminat el dissolvent de la barreja de reacció per evaporació a temperatures inferiors a 50 °C, fins a obtenir un residu sòlid. El residu sec obtingut és fàcilment dispersable en aigua. L'evaporació s'ha de fer a baixa temperatura per evitar que les NP s'agreguin, fet que produiria la disminució de la capacitat de dispersió de les NP en medi aquós. Mitjançant la calcinació (30 minuts a 450°C) d'una mostra TODA es va calcular que el percentatge de TiO<sub>2</sub> present en el sòlid és d'un 78%, resultat coherent a l'esperat

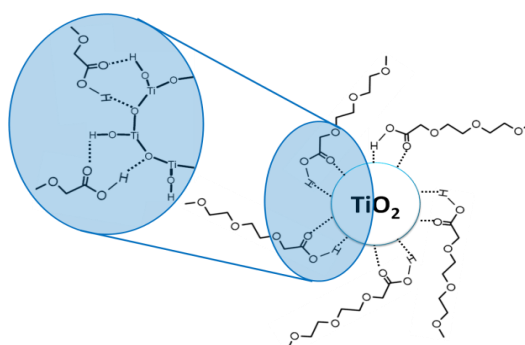
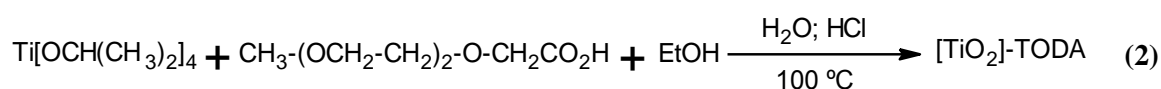


Fig. 8. Esquema de les NP de TiO<sub>2</sub>-TODA.

El difractograma de RX (Fig. 9 C) mostra que el producte sintetitzat consisteix en NP d'òxid de titani cristal·lí. La fase cristal·lina obtinguda és anatasa amb traces de brookita. Mitjançant l'equació de Scherrer (Annex 2) es va estimar que la mida de partícula és de 7,5 nm aproximadament (eix 1 0 1).

El creixement de la mida de la partícula és limitat per la coordinació del TODA (*capped agent*) a la superfície de la NP durant la síntesi permeten aconseguir partícules nanomètriques. La presència d'àcid clorhídric és necessari per a afavorir la cristal·lització del  $\text{TiO}_2$  ja que en la seva absència s'obté un material poc cristal·lí (Fig. 9 A). Uns estudis complementaris mostren que en triplicar la quantitat de TODA (TTIP:TODA 10:3), la fase cristal·lina i la mida de partícula del material no es modifiquen significativament (Fig. 9 B). Tenint en compte que la finalitat de les NP és la construcció a baixa temperatura d'elèctrodes per DSSC, és preferible que la quantitat de matèria orgànica present sigui la menor possible, per aquesta raó s'ha utilitzat la NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA amb relació Ti:TODA 10:1.

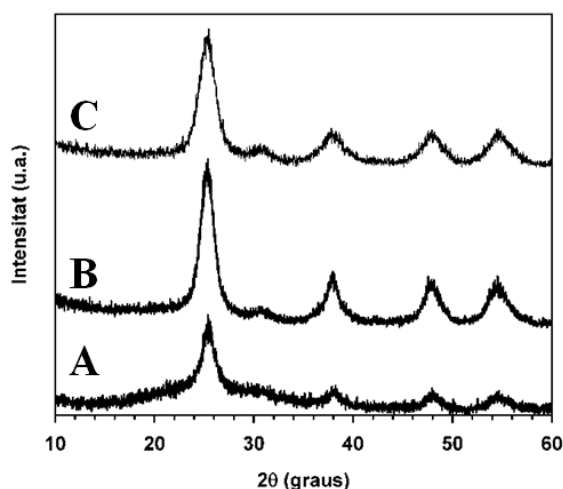


Fig. 9. Difractograma de RX.  $\text{TiO}_2$ -TODA (10:1) sense presència de HCl (A);  $\text{TiO}_2$ -TODA (10:3) (B);  $\text{TiO}_2$ -TODA (10:1) amb presència de HCl (C);  $\text{TiO}_2$ -TODA (10:1) calcinat (D).

A les imatges proporcionades per TEM (Fig. 10 A i B), s'hi observen que les NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA formen agregats en què les partícules estan en contacte íntim. Considerant que la mostra va ser preparada a partir d'una dispersió aquosa totalment transparent (Fig. 13) i, per tant, on les NP no estaven agregades, es pot deduir que l'agregació ha estat causada per l'evaporació del dissolvent i la desadsorció del TODA de la superfície del  $\text{TiO}_2$  provocada per les condicions d'alt buit de l'interior del TEM. Això suggereix que l'enllaç entre el TODA i l'òxid de titani és relativament dèbil i que les NP de  $\text{TiO}_2$  en absència de TODA formen agregats, propietats adequades per utilitzar aquestes NP  $\text{TiO}_2$ -TODA en la construcció a baixa temperatura de DSSC. Les imatges de HR-TEM (Fig. 10 B i C) mostren que els agregats estan formats per NP de 4-8 nm i de forma no regulars. A diferència de les imatges HR-TEM de les NP de  $\text{TiO}_2$ -LG (Fig. 5), a la Fig. 10 C s'hi observen plans cristal·lins en la gran majoria de les NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA. A més, mitjançant la tècnica SAED (Fig. 10 D) s'observen anells molt més ben definits, en especial el corresponent al pla (1 0 1) de l'anatasa però també s'observen amb claredat els anells corresponents als plans (0 0 4) i (2 0 0) de la mateixa fase. Les NP obtingudes

utilitzant el TODA com a *capped agent* estan millor definides i presenten millor cristal·linitat que les NP obtingudes amb el LG. Aquest resultat és coherent amb el difractograma de RX.

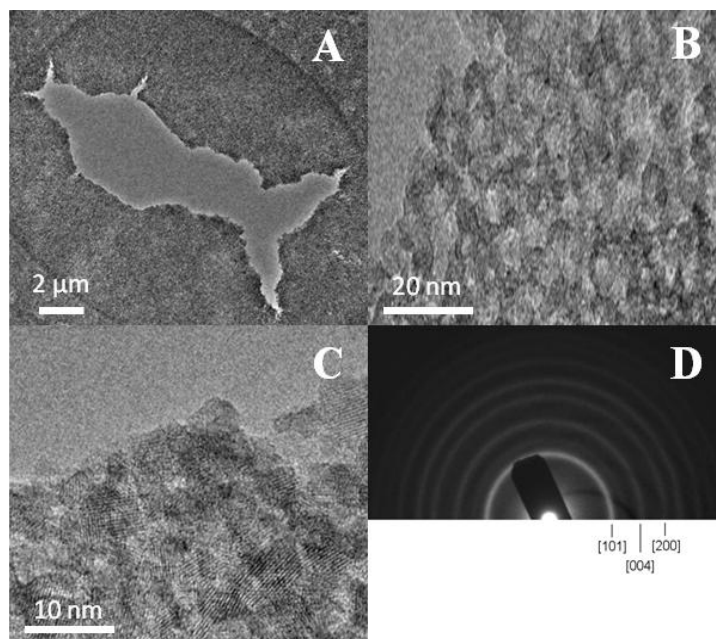


Fig. 10. Imatge de TEM representatives de les NP  $\text{TiO}_2$ -TODA (A, B i C) i anàlisi SAED de la mostra (D).

L'espectre ATR-FTIR de les NP  $\text{TiO}_2$ -TODA (Fig. 11 A) mostra una banda ampla centrada a  $3100\text{ cm}^{-1}$  que és causada bàsicament per l'existència d'aigua en la mostra i per la vibració COO-H st. i dels grups hidroxils de la superfície del  $\text{TiO}_2$ . La banda a  $2855\text{ cm}^{-1}$  (C-H st) indica l'existència de grups èters. Les bandes a  $1650\text{ cm}^{-1}$  i l'interval de  $1592\text{--}1548\text{ cm}^{-1}$  són degudes, possiblement, per la vibració O-H de l'aigua i del grup carboxílic desprotonat. També n'hi ha una a  $1723\text{ cm}^{-1}$  corresponent a la vibració de l'àcid carboxílic protonat que indica la presència d'aquesta espècie al sòlid. La banda a  $1097\text{ cm}^{-1}$  correspon a la vibració C-O-C st as del grups èters. Aquestes característiques confirmen la presència de mescla de TODA protonat i desprotonat al sòlid, a més les bandes desenvolupades en l'espectre tenen una elevada coincidència amb l'espectre del TODA.<sup>52</sup>

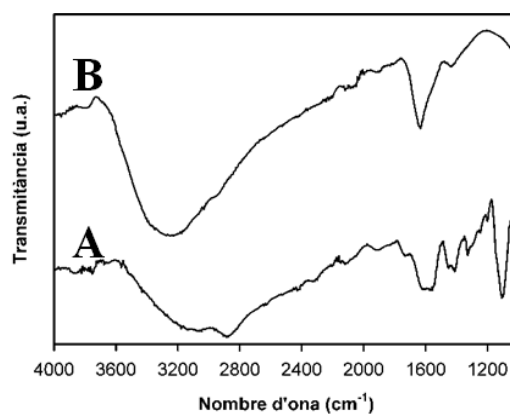


Fig. 11. Espectre ATR-FTIR de les NP  $\text{TiO}_2$ -TODA (A) i espectre del sòlid de les capes mesoporoses de  $\text{TiO}_2$  obtingudes a partir de la pasta 30/70-500 tractades a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (B).



A la Fig. 12 s'hi mostren els espectres RMN de  $H^1$  de la sal sòdica del TODA (Fig. 12 A), del TODA pur (Fig. 12 B) i del col·loide format per les NP de  $TiO_2$ -TODA (Fig. 12 C). En els tres cassos, el senyal que apareix al voltant de 3,4 ppm correspon als tres protons del metil terminal. Els senyals entre 3,6-3,8 ppm pertanyen als vuit protons dels grups  $O-CH_2-CH_2-O$ . La posició d'aquests senyals en el col·loide és més semblant a la forma àcida que a la sal sòdica del TODA. La diferència més notable s'observa en el senyal corresponent als dos protons situats entre el grup carboxilat i l'èter. Com s'observa, a l'espectre del TODA pur, aquest senyal apareix a 4,26 ppm mentre que, a l'espectre de la sal sòdica, apareix a 3,96 ppm, aquesta posició és semblant a la que mostra l'òxid d'alumini recobert de TODA reportat per Barron *et al.*,<sup>53</sup> on el TODA actua com a anió. Al espectre RMN del col·loide de NP de  $TiO_2$ -TODA el pic, molt ample, apareix centrat a 4,25 ppm indicant que en el col·loide el TODA està protonat. L'amplada dels senyals en l'espectre del col·loide (Fig. 12. C), molt més evident en el pic de 4,25 ppm, indica l'existència d'interaccions entre el TODA i les NP. L'eixamplament és causat possiblement per la disminució de graus de llibertat ja que el TODA està adsorbit a la superfície del  $TiO_2$  i/o per processos cinètics (intercanvi de protons i desplaçament en la superfície).

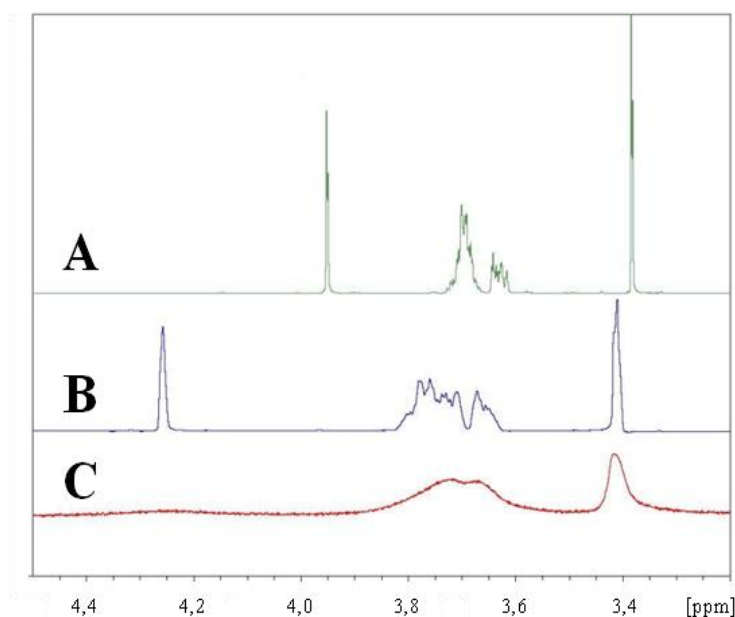


Fig. 12. Espectres RMN  $H^1$  de la sal sòdica del TODA desprotonat (A); del TODA pur (B); del col·loide format per NP  $TiO_2$ -TODA (C).

Es coneix que els àcids carboxílics poden enllaçar-se amb ions metàl·lics mitjançant diferents modes de coordinació del grup carboxilat ( $-COO^-$ )<sup>52</sup> o mitjançant ponts d'hidrogen entre els protons àcids o grups carbonils de l'àcid carboxílic i oxígens o hidroxils units al ió metàl·lic.<sup>54,55</sup> La caracterització de les NP de  $TiO_2$ -TODA suggereix que la unió del TODA sobre la superfície de les NP de  $TiO_2$  és mitjançant ponts d'hidrogen i no a través d'unions dels

grups carboxilats amb el titani. A més, les interaccions són suficientment fortes per permetre que les NP formin suspensions estables en aigua, però prou febles per permetre eliminar el TODA quan les NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA són sotmeses a condicions d'alt buit o temperatures suaus ( $140\text{ }^\circ\text{C}$ ) com es discuteix més endavant (apartat 3.3).

A l'espectre UV/VIS (Fig. 13) s'observa la cua d'absorbància del  $\text{TiO}_2$  cristal·lí. Aquesta absorbància permet estimar que l' $E_{\text{bg}}$  és de  $3,25\text{ eV}$  ( $381\text{ nm}$ ) (Annex 3), coincident a l' $E_{\text{bg}}$  de l'anatasa nanocristal·lina ( $3,22\text{ eV}$ ,  $385\text{ nm}$ ).<sup>51</sup>

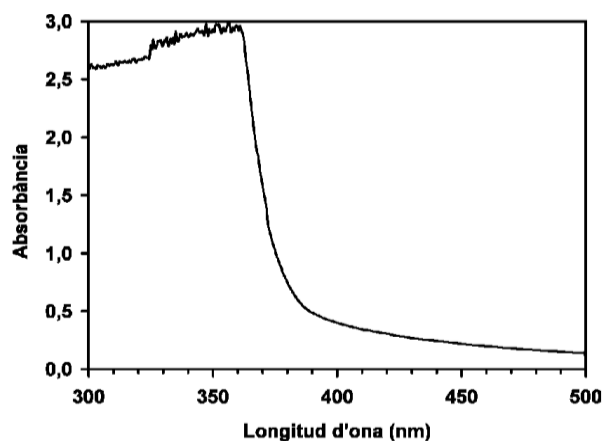


Fig. 13. Espectres UV/VIS de les NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA.

## 3.2. Preparació i caracterització de capes primes

### 3.2.1. Capes primes dipositades a partir de les NP de $\text{TiO}_2$ -LG

En el present treball s'ha aconseguit dipositar capes primes a baixa temperatura a partir de suspensions estables i fàcilment processables de NP descrites en els apartats anteriors. Les capes primes s'han dipositat sobre substrats de vidre (FTO/vidre) o substrats de plàstic (ITO/PET) per *spin coating*. A priori, el gruix de la capa fina es pot controlar mitjançant la càrrega de NP en la suspensió i la velocitat de rotació del *spin coating*, donat però, el temps d'estudi limitat per a cada precursor, s'han establert unes condicions que permeten obtenir capes homogènies i que, a jutjar per la seva aparença i propietats òptiques, tenen un gruix de l'ordre dels  $100\text{ nm}$ .

Les capes primes formades per NP de  $\text{TiO}_2$ -LG s'han obtingut a partir d'una suspensió col·loïdal estable i homogènia de les NP en THF ( $20\text{ mg mL}^{-1}$ ). La suspensió es diposita sobre els substrat per *spin coating* i s'obtenen capes primes que presenten bona adherència, elevada transparència i coloració marró teula. En l'espectre UV/VIS (Fig. 14 A) és molt semblant al de les NP de  $\text{TiO}_2$ -LG en suspensió (Fig. 7). Això indica que el LG roman enllaçat a les NP de  $\text{TiO}_2$  a les capes primes.

S'ha utilitzat el THF ja que les NP de TiO<sub>2</sub>-LG són solubles en aquest solvent, pel baix punt d'ebullició (65 °C) i perquè les solucions col·loïdals obtingudes mullen bé els substrats empleats, és a dir, s'obtenen capes fines i homogènies. El THF però, presenta perills per a la salut i el medi ambient.<sup>49</sup> Per superar la limitació, s'ha estudiat la substitució del THF per 1-butanol, un dissolvent amb menys impacte mediambiental i menys riscos sobre la salut, s'obtenen resultats no satisfactoris perquè el 1-butanol té un punt d'ebullició elevat (118 °C) fet que augmenta el temps d'evaporació i no és possible aconseguir capes primes homogènies ja que el dissolvent no mulla bé.

L'eliminació del lauril gal·lat de la superfície de les NP, per a obtenir capes primes de TiO<sub>2</sub> pur, no és possible amb tractaments a baixa temperatura (140 °C) o irradiant amb llum UV durant 15 min. En tots dos casos el color marró característic dels enllaços enediolats encara hi és present, indicant la presència de matèria orgànica. S'ha determinat que per eliminar el lauril gal·lat és necessari un tractament amb radiació UV durant 40 min. (Annex 5).

### 3.2.2. Capes primes dipositades a partir de les NP de TiO<sub>2</sub>-TODA

Les capes primes formades per NP de TiO<sub>2</sub>-TODA s'han dipositat per *spin coating* d'una suspensió formada per NP de TiO<sub>2</sub>-TODA en aigua i etanol (5,17 mg mL<sup>-1</sup>). En etapes inicials es va intentar dipositar les capes a partir de col·loïdes de NP de TiO<sub>2</sub>-TODA en aigua, es va veure que no s'aconseguien capes primes homogènies a causa que el col·loïde no mulla bé els substrats emprats. Per superar aquesta limitació, es va decidir afegir etanol, obtenint resultats satisfactoris. Finalment s'han optimitzat les proporcions a 3 mL d'etanol per cada mL d'aigua present en el col·loïde (EtOH:H<sub>2</sub>O 3:1 v:v). S'ha utilitzat aquest dissolvent perquè té un punt d'ebullició baix (78 °C), permet una evaporació ràpida i és un dissolvent respectuós amb el medi ambient.<sup>49</sup>

Per eliminar el TODA i sinteritzar les NP de TiO<sub>2</sub> possiblement podria ser suficient el tractament tèrmic a 140 °C de les capes primes ja que, com s'ha vist, el TODA està unit amb ponts d'hidrogen, fet que permet l'eliminació mitjançant tractaments suaus. El tractament utilitzat però, ha estat sotmetre les capes primes a radiació UV durant un temps curt (15 min.), d'aquesta forma el TODA pot ser eliminat per fotòlisis i/o fotocàtálisis. Les raons perquè s'ha utilitzat el tractament amb llum UV enlloc del tractament tèrmic són que en les capes que s'utilitzen com a BL és habitual el tractament amb radiació UV o UV/O<sub>3</sub> per facilitar l'adhesió de la capa porosa i perquè en els mètodes sol-gel també s'usa el tractament amb radiació UV per millorar la cristal·linitat.<sup>56</sup>

Les capes obtingudes després del tractament presenten una adherència elevada sobre substrat de vidre (FTO) i plàstic (ITO/PET) (resisteixen al ser sotmeses a un tractament al bany d'ultrasons), són molt homogènies, transparents i incolores. A les imatges de SEM (Fig. 15) s'observa la capa prima de  $\text{TiO}_2$  dipositada sobre el vidre recobert de FTO. A la Fig. 15 A es diferencia la part del FTO que està recoberta per la capa prima i homogènia de  $\text{TiO}_2$ . A les imatges transversals de les capes obtingudes amb electrons retrodispersats s'observa la capa de FTO (Fig. 15 B) i a la Fig. 15 C s'observa una pel·lícula molt fina de 100-200 nm sobre el FTO corresponent a la capa prima de  $\text{TiO}_2$ . La variació de gruix de la capa prima d'òxid de titani en part pot ser causada per la rugositat inicial del substrat FTO. Per a comprovar que la capa observada és formada d'òxid de titani s'ha utilitzat la tècnica EDX incorporada en el SEM i es detecta una senyal que correspon a l'òxid de titani, a més, s'ha realitzat l'espectre UV/VIS de les capes primes on s'hi veu la banda d'absorció del  $\text{TiO}_2$  (Fig. 14 B).

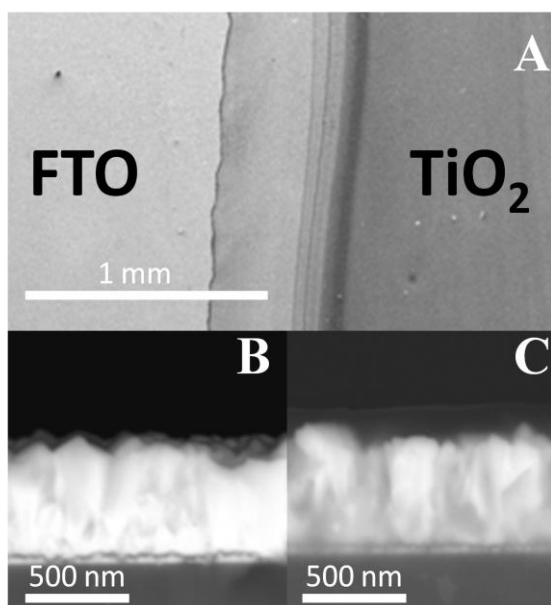


Fig. 14. Imatges obtingudes per SEM de les capes primes. Imatge superficial (A), imatges transversals dels substrat sense capa prima (B) i del substrat amb capa prima d'òxid de titani (C).

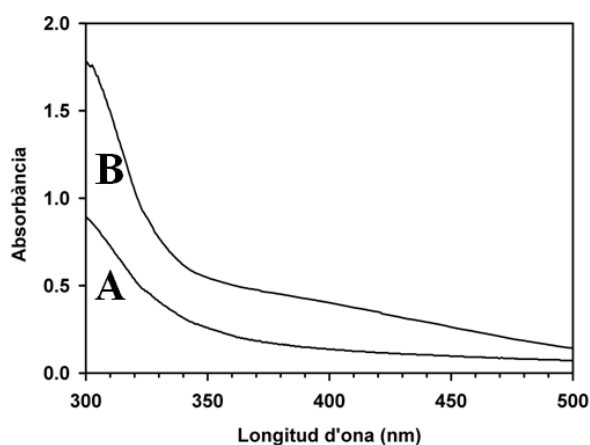


Fig. 15. Espectres UV/VIS de les capes primes formades per NP de  $\text{TiO}_2$ -LG (A) i de les capes formades per NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA amplificat quatre vegades(B).

L'objectiu és utilitzar les capes primes com BL en DSSC sense requerir tractaments a temperatura elevada ( $>150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ni temps prolongats. Els tractaments són necessaris per a eliminar la matèria orgànica i interconnectar les NP i així aconseguir una estabilitat mecànica i un bon contacte elèctric. Tenint en compte les característiques dels dos tipus de capes primes obtingudes, les capes primes formades per NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA semblen més adequades per ser utilitzades com a BL en DSSC. Tot i això, les propietats de solubilitat en dissolvents orgànics i l'absorció de llum UV i VIS de les NP de  $\text{TiO}_2$ -LG les NP possiblement poden ser adients en altres aplicacions interessants (Annex 6). A més, les suspensions de NP de  $\text{TiO}_2$ -LG i de NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA poden ser utilitzades de forma avantatjosa com a precursors per la fabricació de BL a alta temperatura, ja que són estables, contenen l'òxid de titani cristal·lí i el percentatge de matèria orgànica és baix, fet que pot reduir el temps de tractament de la capa per a obtenir BL.

### 3.3. Desenvolupament de la pasta per a obtenir capes mesoporoses

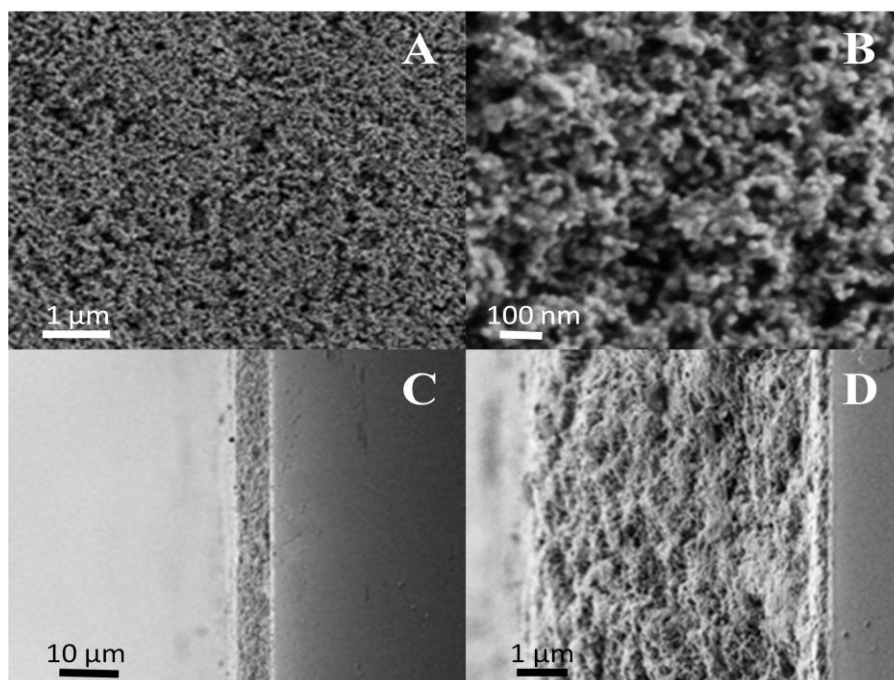
S'ha desenvolupat una pasta formada per NP d'òxid de titani cristal·lí (Degussa P25 i  $\text{TiO}_2$ -TODA), utilitzant com a dissolvent una barreja d'aigua i etanol. Aquesta pasta de composició simple presenta una elevada estabilitat, homogeneïtat, mulla bé i no conté grumolls, propietats que permeten l'obtenció mitjançant *doctor blade* de capes mesoporoses homogènies formades per NP de  $\text{TiO}_2$ .

Per a substituir el sinteritzat a alta temperatura per un procés químic a baixa temperatura de les capes mesoporoses, la pasta s'ha desenvolupat pensant amb el concepte de maons i ciment. Com a maons s'utilitzen les NP de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 de 20-25 nm i el ciment són les NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA de 4-8 nm. Mitjançant temperatures suaus ( $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) s'elimina el TODA enllaçat a les NP de 4-8 nm i s'indueix que aquestes NP formin enllaços amb les NP de P25. Aquest fet augmenta les connexions entre partícules i permeten un sinteritzat a baixa temperatura de la capa mesoporosa d'òxid de titani.

S'han estudiat qualitativament algunes propietats com l'adherència sobre diferents substrats, sotmetent les capes mesoporoses al bany d'ultrasons, i la porositat, mitjançant l'absorció de lauril gal·lat. S'ha valorat també l'absència d'esquerdes i d'heterogeneïtats (porus macroscòpics i grumolls) de les capes mesoporoses obtingudes a partir de diferents pastes. A més, s'ha tingut en compte el rendiment d'aquestes capes com a elèctrodes de DSSC fins a arribar a obtenir una pasta òptima. Aquesta pasta, que anomenem 30/70-500, està composta pel 30 % de pes sòlid de NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA i el 70 % de pes restant de NP P25. La carga total de sòlid són  $500\text{ mg mL}^{-1}$ , essent el solvent una mescla formada per tres parts d'aigua per cada dues parts d'etanol en volum ( $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$  3:2 v:v). En estudis inicials, s'utilitzava només aigua

com a solvent, però la introducció de l'etanol va permetre aconseguir pastes que mullen millor tant als substrats FTO/vidre com als ITO/PET, fet que permet dipositar capes més homogènies. Utilitzar aigua i etanol sense més additius orgànics no permet aconseguir pastes amb viscositat elevada. La baixa viscositat de la pasta es veu reflectida en l'obtenció de capes mesoporoses amb un gruix inferior a l'òptim. Per augmentar la viscositat s'han estudiat pastes amb més carrega de sòlid però s'ha observat l'aparició d'esquerdes i heterogeneïtats a la capa mesoporosa.

Les capes mesoporoses d'òxid de titani obtingudes a baixa temperatura (140 °C) a partir de la pasta 30/70-500 tenen una adherència elevada sobre el substrat de vidre. Les imatges proporcionades per SEM (Fig. 16) mostren que les capes mesoporoses són homogènies i no contenen esquerdes (Fig. 16 A). A la Fig. 16 B es pot observar que les capes estan formades per NP de  $\text{TiO}_2$  de diferents mides molt ben connectades i que formen una estructura amb alta porositat. Les imatges transversals de la capa permeten estimar que el gruix és de 6  $\mu\text{m}$  (Fig. 16 C i D). A la Fig. 16 C es pot observar que el gruix de la capa és constant i la Fig. 16 D mostra que la capa també és homogènia en la direcció transversal. El gruix, tal com es diu en el paràgraf anterior és inferior a l'òptim, fet que limitarà l'eficiència de les cel·les fabricades posteriorment. El gruix de la capa possiblement es podria augmentar amb processos consecutius o potser amb l'ús d'un cinta adhesiva més gruixuda. No va ser possible estudiar aquestes idees per falta de temps.



**Fig. 16.** Imatges SEM de les capes mesoporoses de  $\text{TiO}_2$  tractades a 140 °C. Imatge superficial (A i B); imatge transversal de la capa (C i D).

L'àrea superficial de les NP de  $\text{TiO}_2$  del sòlid obtingut de les capes poroses fetes a partir de la pasta 30/70-500 i tractades a  $140^\circ\text{C}$  és de  $94\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , aquest valor és clarament superior a l'àrea superficial de les NP P25 ( $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ).<sup>57</sup> Això indica que les NP de mida 4-8 nm s'han enllaçat a la superfície del P25 i augmenten la rugositat i l'àrea superficial. La Fig. 17 mostra les isoterms d'adsorció del sòlid, l'isoterma obtinguda és de Tipus IV indicant que tenim un sòlid mesoporós amb un petit percentatge de microporus ja que a pressions reduïdes segueix el mateix camí que l'isoterma Tipus I. A pressions relativament altes, l'isoterma desenvolupa una petita histeresi que es pot classificar com a tipus H1. Això suggereix que els porus són de fàcil accés i formats per agregats més o menys esfèrics. L'avaluació de la mesoporositat ens indica que tenim una gran varietat de mida de porus, essent la gran majoria mesoporus (2-50 nm) també hi ha presència de microporus (< 2 nm) i macroporus (> 50 nm). La distribució irregular de la mida de porus és causada per la forma aleatòria de deposició i sinterització de les NP. Aquesta textura és òptima per utilitzar les capes en DSSC ja que la distribució i el fàcil accés dels porus, permeten que l'electròlit pugui circular en facilitat per l'interior dels porus i, així, reduir el colorant oxidat.

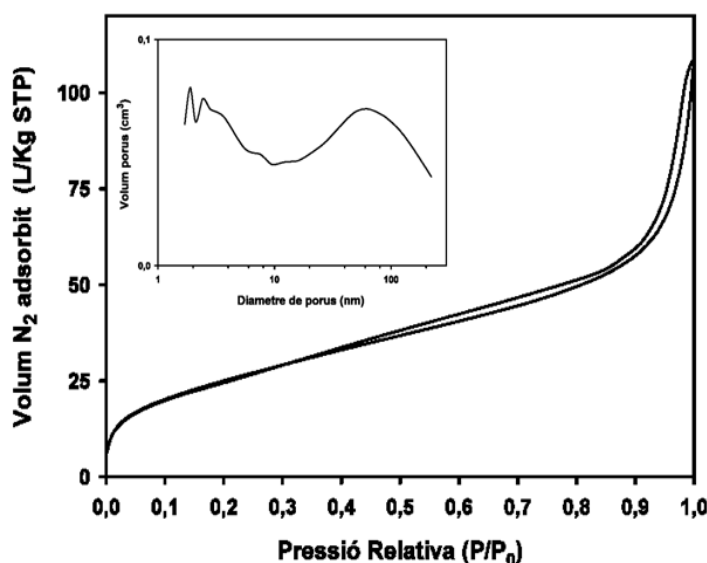


Fig. 17. Isoterms d'adsorció-desorció de  $\text{N}_2$  i distribució del diàmetre de porus del sòlid de les capes mesoporoses d'òxid de titani obtingudes a partir de la pasta 30/70-500 tractades a  $140^\circ\text{C}$ .

L'espectre ATR-FTIR de la Fig. 11 B (pàgina 18) correspon al material obtingut després de sotmetre la capa mesoporosa formada per la pasta 30/70-500 a  $140^\circ\text{C}$ . En comparació amb l'espectre IR de les NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA (Fig. 11 A), mostra la desaparició de les bandes característiques del TODA, això indica la seva eliminació quasi total de la superfície del  $\text{TiO}_2$ . La banda ampla centrada a  $3240\text{ cm}^{-1}$  i la banda a  $1627\text{ cm}^{-1}$  principalment són a causa de la presència d'aigua a la mostra. Per tant, el tractament a temperatura suau pot eliminar la matèria

orgànica de la superfície del  $\text{TiO}_2$ , sinteritzar les NP a baixa temperatura i permet obtenir capes mesoporoses potencialment adequades a utilitzar-les com a elèctrodes de DSSC.

### 3.4. Optimització i caracterització de DSSC a baixa temperatura

En aquesta part del treball, s'optimitza un mètode d'obtenció d'elèctrodes a baixa temperatura utilitzant la pasta d'òxid de titani 30/70-500. Els paràmetres que s'utilitzen per avaluar el grau de millora de les modificacions introduïdes són l'eficiència en la conversió d'energia solar a electricitat ( $\eta$ ) i l'eficiència quàntica externa (Annex 7).

Com s'ha descrit en la introducció, la construcció de DSSC que desenvolupen eficiències més elevades inclou una etapa de sinterització de l'elèctrode a alta temperatura (450 °C). Per aquesta raó, el valor de referència en aquest treball, és a dir, el valor d'eficiència màxima s'ha obtingut per calcinació dels elèctrodes a 450 °C durant 30 min. i és de 7,05% (Annex 8). El valor és correcte si es té en compte que el gruix de les capes mesoporoses és de 6  $\mu\text{m}$  (Fig. 16) molt inferior al gruix de les DSSC amb eficiències superiors al 10 %. Per tant, l'objectiu és optimitzar un mètode de fabricació d'elèctrodes a baixa temperatura (<150 °C) que s'aproximi al valor de referència (7,05%).

L'optimització es fa a partir de diferents etapes: en les etapes inicials es determina l'aplicació d'un tractament que permeti la sinterització de la capa mesoporosa d'òxid de titani. Posteriorment, s'avalua la influència de l'ús de post-tractaments, de l'existència de BL i de modificacions en la pasta a l'Annex 9. La construcció de les DSSC és un procés manual delicat i primmirat el qual s'ha de treballar de forma reproducible i meticulosa per a obtenir resultats satisfactoris (Annex 10).

#### 3.4.1. Optimització del tractament dels elèctrodes

L'objectiu del tractament és sinteritzar les NP de  $\text{TiO}_2$  i eliminar la matèria orgànica (TODA) continguda a la pasta 30/70-500 que s'utilitza per fer la capa mesoporosa. En aquest sentit, com s'ha explicat a l'apartat 3.3, el tractament 140 °C durant dues hores permet eliminar el TODA de la superfície de les NP de 4-8 nm fent que aquestes actuïn com a ciment entre les NP P25. Això facilita el transport d'electrons, fet que mostra un increment de la  $J_{sc}$  i s'obté una eficiència de 5,94 % sense presència de post-tractament (Taula 1) (Fig. 18)

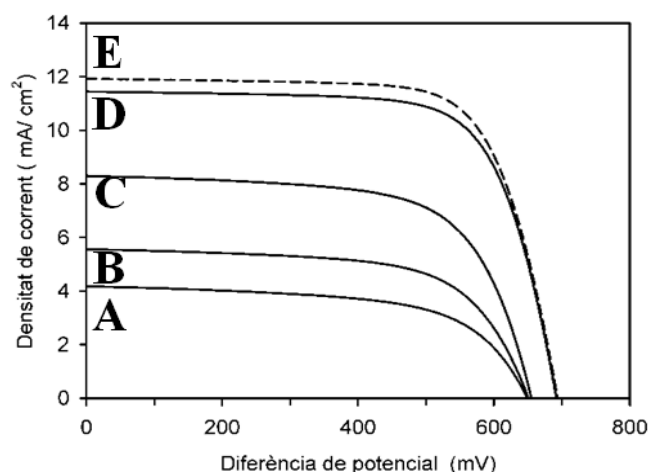
En estudis addicionals es determina que, mitjançant tractaments amb radiació ultraviolada (UV), el grau de sinterització obtingut és inferior. L'eficiència és de 1,65 % amb tractament d'una hora i de 2,32 % si el tractament és de tres hores (Taula 1). A més, aquest mètode, a diferència del tractament tèrmic a 140 °C, té un major consum energètic i el seu ús a



nivell industrial requereix més mesures de seguretat. S'aconsegueix una eficiència de 3,56 % (Taula 1) amb tractaments combinats amb temperatura i radiació UV (60 min. a UV i 60 min. a 120°C). El tractament combinat mostra un augment d'eficiència respecte al que només s'aplica radiació UV però dóna una eficiència inferior a l'aconseguida amb un tractament tèrmic a una temperatura una mica superior (Fig. 18).

**Taula 1. Eficiències DSSC construïdes amb elèctrodes sotmesos a diferents tractaments.**

Tractament	UV, 1 h	UV, 3 h	UV, 1 h + 120 °C, 1 h	140 °C, 2 h
Àrea (cm <sup>2</sup> )	0,12	0,10	0,14	0,12
I <sub>sc</sub> (mA)	-0,51	-0,57	-1,19	-1,43
J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	-4,18	-5,56	-8,30	-11,45
V <sub>oc</sub> (V)	0,65	0,65	0,66	0,69
FF (%)	61,05	64,22	65,53	71,30
<b>η (%)</b>	<b>1,65</b>	<b>2,32</b>	<b>3,56</b>	<b>5,65</b>



**Fig. 18. Corbes I-V de les DSSC. Tractament amb radiació UV durant 1 hora (A); tractament amb UV durant 3 hores (B); tractament combinat de radiació i temperatura (C); tractament a 140 °C (D) i tractament a 140 °C més l'aplicació de post-tractament amb H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (E).**

### 3.4.2. Influència del post-tractament amb H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>

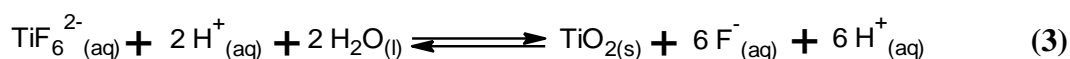
La finalitat dels post-tractaments és millorar la connexió entre NP, fet que produeix la disminució de la resistència al pas d'electrons i augmenta el rendiment de les DSSC. Com s'ha descrit a la introducció, el post-tractament amb TiCl<sub>4</sub> és el més utilitzat.<sup>14</sup> Aquest ha estat provat mostrant resultats no satisfactoris, s'observa una disminució de la quantitat de colorant absorbit.

En aquest treball es desenvolupa un nou post-tractament que consisteix en submergir la capa mesoporosa d'òxid de titani en una dissolució aquosa d'àcid hexafluoro titànic (IV) (H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>) 0,60 M durant 30 min. Permet un augment en l'eficiència de 5,65 a 5,94%, bàsicament a causa del lleuger increment de la J<sub>sc</sub> i el FF (Taula 2) (Fig. 18).

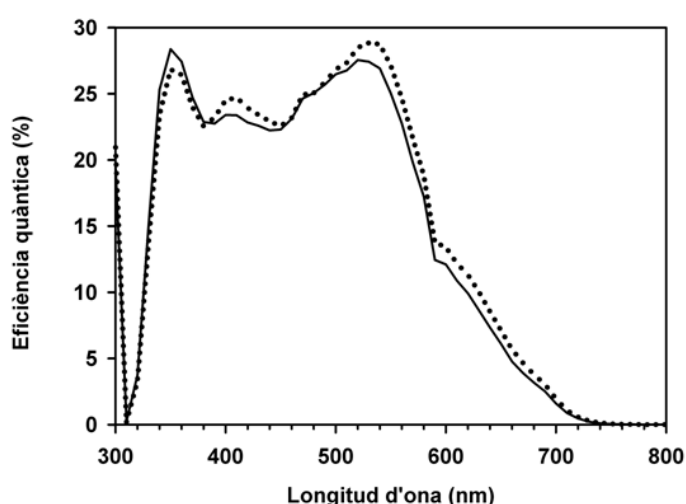
**Taula 2. Influència dels post-tractaments**

Post-tractament	No	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>
Àrea (cm <sup>2</sup> )	0,12	0,20
I <sub>sc</sub> (mA)	-1,43	-2,42
J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	-11,45	-11,93
V <sub>oc</sub> (V)	0,69	0,69
FF (%)	71,30	71,76
<b>η (%)</b>	<b>5,65</b>	<b>5,94</b>

La presència d'un *scavenger* de HF desplaça l'equilibri de la hidròlisi del H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> en medi aquós conduint a la precipitació de TiO<sub>2</sub> (3). És conegut com deposició des de la fase líquida (*liquid phase deposition*, LPD).<sup>58</sup> Al post-tractament desenvolupat no s'hi afegeix cap agent captador de fluorhídric. Es pot suposar que la gran àrea superficial de la capa mesoporosa i l'afinitat de l'anió fluorur pel titani (IV) fan aquesta funció i això indueix a la descomposició de part del TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.



L'increment del rendiment de la cel·la pot ser derivat per diferents efectes: per una banda, la deposició d'òxid de titani nou recobreix les NP de titani, fet que augmenta el contacte elèctric i disminueix l'existència de defectes en les NP (centres de recombinació). Per altra banda, els fluorurs adsorbits incrementen l'absorció a la zona del visible. Aquests efectes produeixen un augment de la conductivitat i del caràcter fotoelectroquímich del elèctrode que com s'observa a l'espectre IPCE (Fig. 19) incrementa l'eficiència quàntica externa a la zona del visible respecte als elèctrodes que no han estat tractats amb H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.



**Fig. 19.** Gràfics IPCE de les DSSC. Tractament a 140 °C (línia sòlida) i tractament a 140 °C més l'aplicació del post-tractament amb H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (línia de punts).

Tot i que aquest àcid s'utilitza actualment en processos industrials i que la concentració emprada és baixa en el post-tractament descrit, el contingut de fluorurs presenta un risc elevat

sobre la salut. Un altre problema detectat en la fase final del treball i que no s'ha resolt per falta de temps és que quan s'ha intentat transferir el mètode optimitzat sobre FTO/vidre al substrat flexible (ITO/PET) s'ha observat que l'àcid hexafluoro titànic dissol el ITO de la superfície del PET. Aquesta problemàtica es podria resoldre amb l'ús de solucions més diluïdes d'àcid, màscares protectores o emprar altres substrats.

### 3.4.3. Influència de la BL

L'addició d'una capa compacte d'òxid de titani (BL) a la superfície del FTO pot incrementar el  $J_{sc}$  i el  $V_{oc}$  ja que disminueixen el nombre de recombinacions a la interfase FTO/electròlit.<sup>10</sup> En general, les cel·les construïdes a baixa temperatura no incorporen aquesta capa per la manca de mètodes de deposició. Com s'ha explicat a l'apartat 3.2, s'ha desenvolupat una suspensió col·loïdal en medi aquós composta per NP de  $TiO_2$ -TODA, que es diposita per *spin coating* i així s'obtenen capes primes d'òxid de titani amb bones propietats i potencialment útils per fer la funció de BL en elèctrodes construïts a baixa temperatura.

S'observa que la incorporació de les BL en els elèctrodes obtinguts amb el tractament optimitzat als apartats anteriors crea una lleugera disminució de l'eficiència (Annex 11), per la disminució de la  $J_{sc}$  i del FF. L'augment de la resistència provocat pel gruix de la capa prima (Fig. 15) que és de 100-200 nm, superior a l'òptim en pot ser la causa. Per falta de temps no s'ha acabat d'optimitzar les condicions concretes per dipositar capes primes de 50 nm. Sí que s'ha optimitzat però, en certa manera, ja que en les etapes inicials les BL eren més gruixudes ja que s'obtenien a partir de suspensions col·loïdals amb més càrrega de NP de  $TiO_2$ -TODA i amb una velocitat inferior del *spin coating*. L'increment del gruix de la BL augmenta la resistència al pas dels electrons de la capa mesoporosa al FTO i disminueix l'eficiència de la cel·la (Annex 11).

Un avantatge que cal ressaltar de la incorporació de les BL és que, tot i que s'ha determinat que l'existència d'aquestes capes, disminueix lleugerament el rendiment de les DSSC, s'ha observat que quan es treballa en substrats plàstics ITO/PET, la presència d'aquesta capa prima augmenta l'adherència de la capa mesoporosa d'òxid de titani.

## 4. Conclusions

- S'han sintetitzat nanopartícules (NP) d'òxid de titani modificades superficialment amb lauril gal·lat. Aquestes estan formades bàsicament per l'estructura cristal·lina anatasa, són de color marró teula, la mida de partícula és de 3-10 nm i es poden obtenir solucions estables en dissolvents com el THF, 1-butanol i MEK. Les solucions de les NP en THF permeten obtenir capes primes homogènies i amb bona adherència tant, sobre FTO/vidre, com ITO/PET. La limitació de les capes rau en que l'eliminació del lauril gal·lat no és possible amb tractaments a baixa temperatura o amb llum UV durant un temps curt.
- S'han sintetitzat en medi aquós, en atmosfera oberta i a baixa temperatura, NP d'òxid de titani modificades superficialment amb l'àcid 3,6,9-trioxodecanoic. Aquestes mostren una alta cristal·linitat, l'estructura predominant és l'anatasa, la mida de partícula és de 4-8 nm, són de color blanc i són fàcilment dispersables en aigua. Les suspensions, formades per NP, aigua i etanol, permeten obtenir capes primes. El tractament amb radiació UV (15 min.) permet eliminar l'àcid 3,6,9-trioxodecanoic. Les capes obtingudes presenten una bona adherència i homogeneïtat, propietats que són adequades per utilitzar-les com a *blocking layer* en cel·les solars sensibilitzades amb colorant (DSSC).
- Per a construir elèctrodes de DSSC s'ha desenvolupat una pasta estable i de fàcil manipulació composta per NP recobertes amb TODA, NP d'òxid de titani Degussa P25 i una barreja d'aigua i etanol com a solvents. La pasta permet aconseguir capes mesoporoses de 6 µm de gruix. Mitjançant un tractament simple, respectuós amb el medi ambient i a baixa temperatura (140 °C) s'elimina la matèria orgànica i es sinteritzen les capes mesoporoses. Així s'obtenen DSSC amb eficiències de 5,65 %. A més, s'ha desenvolupat un nou post-tractament amb àcid hexafluoro titani (IV) que ha permès augmentar l'eficiència a 5,94 %.

En resum, s'ha desenvolupat tot un procés de construcció a baixa temperatura d'elèctrodes de DSSC que incorporen *blocking layer*. El mètode que s'ha optimitzat sobre FTO/vidre pot ser utilitzat per a obtenir DSSC flexibles sobre substrats plàstics (ITO/PET o ITO/PEN) gràcies a l'ús de tractaments a temperatures baixes.

## Annexos

En aquest apartat s'exposa informació complementària que no és imprescindible per la comprensió però ajuda a què la lectura del treball sigui més senzilla, aclaridora i completa.

### Annex 1. Últims avenços destacats en cada un dels components de les DSSC

El contingut de ruteni del sensibilitzador és una limitació per una producció a gran escala de DSSC ja que aquest element no és abundant. Avui dia, els sensibilitzadors orgànics són una bona alternativa. En aquesta àrea l'objectiu és desenvolupar un sensibilitzador o barreges que permetin aprofitar el rang més ampli possible de l'espectre solar.<sup>2</sup>

El principal factor que limita l'estabilitat de les DSSC és l'evaporació o contaminació dels electròlits líquids. Una primera alternativa és utilitzar electròlits líquids basats en solvents orgànics polars amb alts punts d'evaporació (mescles de nitrils)<sup>2</sup> per a disminuir les pèrdues d'electròlit per evaporació. Les alternatives als electròlits líquids són els líquids iònics de la família dels imidazols<sup>59</sup> o els electròlits gelificats compostos per dissolvents orgànics, líquids iònics i materials polimèrics (*quasi-solid electrolyte*). Una altra alternativa són els conductors de forats sòlids que poden ser de naturalesa orgànica (PEDOT, MeOTAD, spiro-TAD, etc.) o inorgànica (CuI i CuSCN).<sup>2</sup>

Darrerament, la recerca d'alternatives al platí per a obtenir contraelectrodes efectius es centra en els materials de carboni (grafè, NTC, etc.).<sup>2</sup> Altres alternatives de contraelectrodes són els polímers conductors (poli(3,4-etilendioxitiofe) dopat amb anions toluensulfonats,)<sup>60</sup> o sulfur de cobalt (CoS).<sup>61</sup> Aquests compostos són candidats interessants per a substituir el Pt perquè presenten activitats catalítiques semblants i el seu preu és significativament inferior.

Per a poder produir aquestes cel·les amb processos tipus *roll-to-roll* existeixen dues alternatives als substrats de vidre/FTO: utilitzar làmines primes de metalls o substrats plàstics recoberts amb TCO. El gran avantatge de les làmines metàl·liques és que permeten tractaments a temperatures elevades, però tenen dos inconvenients: en primer lloc, en ser opacs, obliguen a il·luminar la cel·la pel costat del contraelectrode disminuint així l'eficiència i, en segon lloc, l'electròlit pot provocar la corrosió del metall. Per a superar la limitació s'han identificat metalls estables (certs tipus d'acer inoxidable o de titani) però tenen un cost relativament elevat.<sup>62</sup> L'altra gran alternativa és fer servir substrats plàstics recoberts de TCO. Els plàstics més utilitzats són ITO/PEN o ITO/PET.<sup>22</sup> Aquests materials actualment ja estan incorporats en les pantalles de molts dispositius electrònics àmpliament consumits per la societat. Aquests substrats són barats i lleugers però ofereixen conductivitats inferiors al TCO sobre vidre.

## Annex 2. Fórmula de Scherrer

La fórmula de Scherrer (Eq. 1)<sup>63</sup> s'utilitza per a estimar el diàmetre de les NP a partir del difractograma de raig X.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

$D$  és el diàmetre de les NP en Å,  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació (1,5405 Å),  $B$  és l'amplada del pic a mitja alçada en graus i  $\theta$  és l'angle de difracció on apareix el pic també mesurat en graus.

## Annex 3. Estimació de l'energia del *band gap* ( $E_{bg}$ )

L'equació 2 permet estimar l'energia del  $E_{bg}$  de les nanopartícules d'òxid de titani a partir del pendent de l'absorbància desenvolupat en l'espectre UV/VIS.

$$E_{bg} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Eq. 2}$$

$E_{bg}$  és l'energia del *band gap* en eV i  $\lambda$  és la longitud d'ona en nm corresponent al punt d'intersecció entre l'extrapolació del pendent de l'absorbància i l'eix de les abscisses ( $\lambda$ ).

## Annex 4. Espectre ATR-FTIR de les NP Degussa P25-LG

Quan es posa el TiO<sub>2</sub> nanocristal·lí Degussa P25 amb una dissolució de LG en EtOH, únicament adquireix una tonalitat lleugerament ataronjada. L'espectre de ATR-FTIR (Fig. A4) mostra que les bandes característiques del LG són molt menys intenses en les NP de P25-LG que les desenvolupades per les NP sintetitzades de TiO<sub>2</sub>-LG.

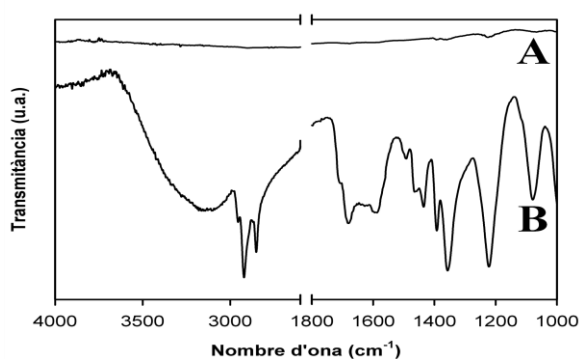


Fig. A4. Espectre ATR-FTIR de les NP P25-LG (A) i de les NP de TiO<sub>2</sub>-LG (B)

## Annex 5. Espectre UV/VIS de les capes primes de TiO<sub>2</sub>-LG

A l'espectre UV/VIS de les capes formades per NP de TiO<sub>2</sub>-LG (Fig. A5) s'hi observa la desaparició de la banda corresponent a l'absorbància de les LMTC això indica l'eliminació del LG de la superfície de les NP.

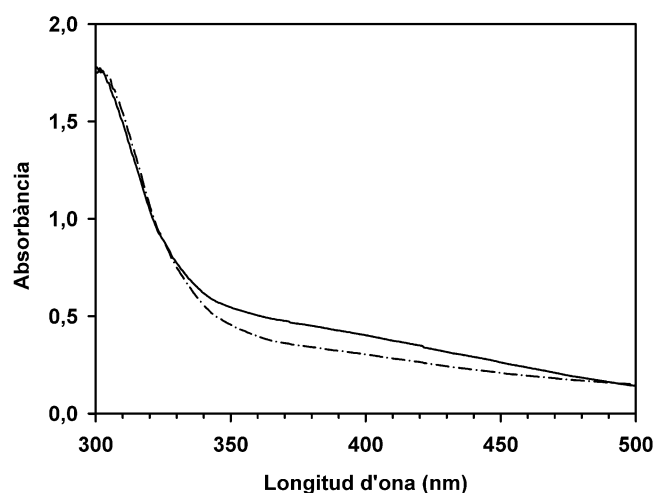


Fig. A5. Espectre UV/VIS de les capes primes TiO<sub>2</sub>-LG (línia sòlida) i capes primes TiO<sub>2</sub>-LG tractades 40 minuts amb radiació UV (línia discontinua).

## Annex 6. Possibles aplicacions de les NP de TiO<sub>2</sub>-LG

La solubilitat de les NP de TiO<sub>2</sub>-LG, el poliestirè i altres polímers en THF han permès desenvolupar una tinta que conté poliestirè i NP de TiO<sub>2</sub>-LG utilitzant com a solvent el THF. Aquesta tinta és estable, es pot manipular fàcilment i, per *spin coating*, s'obtenen capes primes a baixa temperatura formades per un *composite* de poliestirè i NP d'òxid de titani. Els materials formats per NP inorgàniques dispersades en una matriu orgànica són coneguts com *nanocomposites*. Diferents materials orgànics com polietilè, poliestirè, etc. són utilitzats com a materials dielèctrics en bateries i en memòries, però el seu rendiment està limitat per la baixa constant dielèctrica ( $k$ ). Si s'afegeixen NP d'òxids com el TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> i BaSrTiO<sub>3</sub> es pot incrementar la constant dielèctrica i augmentar el rendiment de la bateria.<sup>64-66</sup> Avui dia, l'obtenció de capes primes de nanocompostos a baixa temperatura amb bones propietats de flexibilitat, estabilitat mecànica i tèrmica dipositades a partir de tintes estables és un tema candent. En aquesta línia hem obtingut capes primes formades de nanocompostos mitjançant una tinta estable de NP de TiO<sub>2</sub>-LG, però per falta de temps i a causa que no és l'objectiu del treball, aquesta línia de recerca no s'ha explorat.

Un altre possible aplicació de les tintes formades per Np de TiO<sub>2</sub>-LG podria ser el seu ús per a desenvolupar capes protectores de radiació ultraviolada i visible ja que com s'observa en els espectres UV/VIS tant les capes primes com les NP absorbeixen radiació UV i VIS.

## Annex 7. Eficiència i eficiència quàntica externa en les DSSC

En termes generals, l'eficiència en la transformació de llum solar a energia elèctrica ( $\eta$ ) en les DSSC és a causa de la fracció de fotons absorbits pel colorant; la proporció d'electrons injectats en la banda de conducció del TiO<sub>2</sub> i la fracció de càrrega recollida que circula pel circuit extern. L'eficiència es calcula mitjançant les propietats corrent-voltatge (I-V) de la cel·la sota il·luminació (Fig. A7). Per una banda, es determina l'intensitat màxima, generada quan la resistència exterior és nul·la, anomenada corrent de circuit curt,  $I_{sc}$  (o densitat de corrent de circuit curt,  $J_{sc}$ ; independent de l'àrea il·luminada). Per altra banda, es mesura el voltatge en circuit obert,  $V_{oc}$ , aquest paràmetre correspon al voltatge que desenvolupa la DSSC sota una resistència infinita i és determinat per la diferència de potencial entre el nivell de Fermi del TiO<sub>2</sub> i el potencial redox de l'electròlit. El corrent màxim que pot generar la cel·la solar es troba on el producte de  $I_m \times V_m$  és màxim (Fig. A7). L'eficiència màxima es calcula amb l'Eq. 3:

$$\eta = \frac{|J_m \times V_m|}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Eq. 3}$$

$P_{in}$  és la densitat de llum incident a la cel·la i el  $FF$  és el *fill factor*. El *fill factor* és la relació entre l'àrea màxima generada pel producte  $I_m \times V_m$  i l'àrea generada pel producte  $I_{sc} \times V_{oc}$  (Eq. 4) (Fig. A7). Aquest paràmetre té valors entre 0 i 1.

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Eq. 4}$$

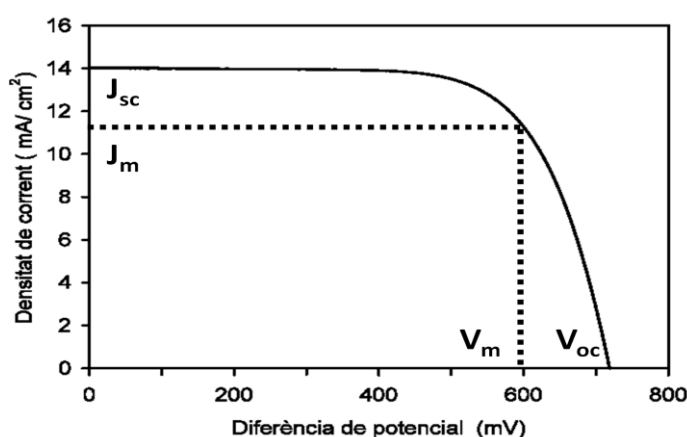


Fig. A7. Gràfic I-V de la cel·la obtinguda mitjançant un tractament a 450 °C durant 30 minuts.



Les mesures d'aquests paràmetres s'han de fer sota unes condicions d'il·luminació conegudes. Les condicions estàndards per a realitzar els tests en les DSSC són AM1,5G, amb una intensitat de  $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  i una temperatura de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . AM1,5G es refereix a la radiació solar global que rep la superfície de la terra en un angle de  $48,2^{\circ}$  d'elevació del Sol.<sup>2,67</sup>

Un altre paràmetre que s'utilitza per a avaluar el rendiment de la DSSC és l'eficiència quàntica externa, anomenada *incident photon to current conversion efficiency* (IPCE). El valor IPCE correspon a la relació entre la densitat de corrent produïda en un circuit extern i el nombre de fotons incidents sota il·luminació monocromàtica ( $\lambda$ ) es calcula amb l'Eq. 5:<sup>2</sup>

$$\text{IPCE} = 1240 \frac{J_{\text{sc}}(\lambda)}{\lambda \times P_{\text{in}}} \quad \text{Eq. 5}$$

## Annex 8. Taula d'eficiències de les DSSC construïdes a alta temperatura

A la taula A8 s'exposen els valors de les DSSC construïdes amb elèctrodes sinteritzats a  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durant 30 minuts. S'ha utilitzat la suspensió de NP de  $\text{TiO}_2$ -TODA per a fer la BL, la pasta 30/70-500 per a dipositar les capes mesoporoses, l'electròlit AN50 i el sensibilitzador N3.

**Taula A8. Eficiències DSSC construïdes amb elèctrodes sinteritzats a alta temperatura ( $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Tractament	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C	450 °C
Àrea ( $\text{cm}^2$ )	0,14	0,20	0,16	0,23	0,21	0,15	0,25	0,19
$I_{\text{sc}}$ (mA)	-1,92	-2,54	-2,01	-3,23	-2,67	-2,14	-3,37	-2,55
$J_{\text{sc}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	-13,98	-12,57	-12,57	-14,23	-12,68	-14,01	-13,55	-13,37
$V_{\text{oc}}$ (V)	0,72	0,73	0,73	0,70	0,72	0,72	0,72	0,72
FF (%)	70,16	69,83	70,41	67,19	69,57	69,98	68,15	69,33
$\eta$ (%)	<b>7,05</b>	<b>6,38</b>	<b>6,43</b>	<b>6,70</b>	<b>6,39</b>	<b>7,05</b>	<b>6,63</b>	<b>6,66</b>

## Annex 9. Modificacions de la pasta 30/70-500

A la bibliografia, hi ha estudis que mostren que l'addició de nanotubs de carboni (NTC) a les pastes incrementa l'eficiència de les DSSC construïdes a baixa temperatura.<sup>68</sup> En aquest sentit s'han realitzat proves amb la pasta 30/70-500, 0,1 i 0,01 % de la massa de  $\text{TiO}_2$  en forma de NTC mostrant un descens en l'eficiència per la disminució del FF i del  $V_{\text{oc}}$  (Taula A9).

Actualment, una altra línia d'estudi està enfocada a introduir NP de 100-400 nm a les pastes per a millorar l'eficiència possiblement mitjançant dos efectes: la dispersió de la llum

incident que fa augmentar l'absorció de radicació i la millora de la conductivitat.<sup>23,69</sup> Tenint en compte aquests estudis i per a intentar augmentar el rendiment de les DSSC optimitzades es substitueix el 15 % en massa del Degussa P25 per agregats d'òxid de titani obtinguts a partir de la calcinació de les NP de TiO<sub>2</sub>-TODA. Per tant, la relació en massa de NP de TiO<sub>2</sub>-TODA:Degussa P25:Agregats és 30:55:15 per cada 100 g de sòlid. Les DSSC construïdes amb aquesta pasta van mostrar un lleuger augment de l'eficiència, bàsicament causada per l'augment de la  $J_{sc}$  (Taula A9), respecte les DSSC obtingudes amb la pasta 30/70-500.

**Taula A9. Influència de les modificacions en la pasta 30/70-500.**

Modificació pasta	0,1% NTC*	0,01% NTC*	30:55:15*	30/70-500*
Àrea (cm <sup>2</sup> )	0,13	0,16	0,16	0,18
$I_{sc}$ (mA)	-0,91	-1,67	-1,67	-1,79
$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	-7,23	-10,48	-10,41	-9,90
$V_{oc}$ (V)	0,58	0,64	0,69	0,68
FF (%)	49,89	68,07	70,42	70,83
$\eta$ (%)	<b>2,10</b>	<b>4,57</b>	<b>5,07</b>	<b>4,76</b>

\*La BL d'aquestes capes era més gruixuda que l'òptima per aquesta raó s'obtenen rendiment inferiors (veure apartat 3.4.3.)

## Annex 10. Procés de construcció de les DSSC

Després de sensibilitzar la capa mesoporosa d'òxid de titani amb el colorant N3, es construeix la DSSC. Aquesta construcció s'ha de fer de forma molt acurada per a obtenir la màxima eficiència, reproductibilitat i durabilitat possible de la cel·la.

Primerament, i amb l'ajuda d'un vidre (un porta de microscopi), es retalla la capa de TiO<sub>2</sub>, de forma que només es deixa un quadrat al centre del vidre. En segon lloc, es retira el N3 no absorbit per la immersió de la placa en EtOH durant pocs segons, s'eixuga la placa sota corrent de N<sub>2</sub> i es netegen les possibles restes de TiO<sub>2</sub> amb molta cura per no danyar la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> sensibilitzada. Posteriorment, s'uneixen la placa que conté la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> (elèctrode) amb el contraelèctrode (FTO amb una capa prima de Pt) mitjançant *surlyn* i es fa una pressió manual durant 10 segons sobre una placa calefactora a 130°C. S'ha de tenir compte que els dos elèctrodes no poden estar en contacte ja que, si fos així, hi hauria curtcircuits que impossibilitarien el funcionament de la cel·la. També és important que el *surlyn* quedi totalment transparent, això indica que aquest no conté porus d'aire i que la cel·la ha quedat ben segellada, fet que evitarà la pèrdua de l'electròlit i l'entrada d'humitat. En quart lloc, es tapa el forat que conté el contraelèctrode amb *surlyn*, fent pressió manualment amb l'ajuda d'un plàstic durant 10 segons sobre una placa calefactora a 130°C.

Per a introduir l'electròlit a dins de la cel·la, es forada amb una agulla el forat del contraelectrode tapat amb *surlyn* i s'introdueix l'electròlit AN50 mitjançant una bomba de buit. Finalment, es neteja l'excés d'electròlit i es tapa el forat del contraelectrode amb un vidre petit i calent (250°C) fent pressió manualment amb unes pinces durant 10 segons. És important que el *surlyn* quedi transparent, això significarà que el forat ha quedat ben tapat evitant pèrdues de l'electròlit i que hi entri humitat, això, a la llarga, danyaria la cel·la. En aquest punt, la cel·la pot produir energia elèctrica mitjançant la connexió de l'elèctrode i contraelectrodes a partir d'un circuit elèctric, és important que el cable elèctric connectat a l'elèctrode no estigui també en contacte amb el contraelectrode i viceversa ja que crearien curtcircuits.

## Annex 11. DSSC construïdes amb diferents gruixos de BL

A la taula A11 s'observa que la disminució de l'eficiència depèn del gruix de la BL

**Taula A11. Efecte en el rendiment de les DSSC de presència de BL i de diferents gruixos**

Blocking layer	No	Sí	Sí (més gruixuda)
Àrea (cm <sup>-2</sup> )	0,14	0,20	0,18
Isc (mA)	-1,76	-2,42	-1,79
Jsc (mA cm <sup>-2</sup> )	-12,39	-11,93	-9,90
Voc (V)	0,69	0,69	0,68
FF (%)	72,86	71,76	70,83
η (%)	6,19	5,94	4,76



## Bibliografia

- (1) Service, R. F. *Science* **2005**, 309, 548-551.
- (2) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 6595-6663.
- (3) Crabtree, G. W.; Lewis, N. S. *Physics Today* **2007**, 60, 37-42.
- (4) Fthenakis, V.; Alsema, E. *Progress in Photovoltaics* **2006**, 14, 275-280.
- (5) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Progress in Photovoltaics* **2011**, 19, 84-92.
- (6) Cahen, D.; Nayak, P. K.; Bisquert, J. *Advanced Materials* **2011**, 23, 2870-2876.
- (7) Habas, S. E.; Platt, H. A. S.; van Hest, M. F. A. M.; Ginley, D. S. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 6571-6594.
- (8) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- (9) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 6382-6390.
- (10) Patrocinio, A. O. T.; Paterno, L. G.; Iha, N. Y. M. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2009**, 205, 23-27.
- (11) Archer, M. D.; Nozik, A. J. *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*; Imperial College Press: London, 2008.
- (12) Zhang, D. S.; Downing, J. A.; Knorr, F. J.; McHale, J. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 21890-21898.
- (13) Zhao, D.; Peng, T. Y.; Lu, L. L.; Cai, P.; Jiang, P.; Bian, Z. Q. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 8486-8494.
- (14) Sommeling, P. M.; O'Regan, B. C.; Haswell, R. R.; Smit, H. J. P.; Bakker, N. J.; Smits, J. J. T.; Kroon, J. M.; van Roosmalen, J. A. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 19191-19197.
- (15) Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, 70, 151-161.
- (16) Boschloo, G.; Lindstrom, J.; Magnusson, E.; Holmberg, A.; Hagfeldt, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2002**, 148, 11-15.
- (17) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 49-68.
- (18) Ardo, S.; Meyer, G. J. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 115-164.
- (19) Kanzaki, T.; Nakade, S.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2006**, 5, 389-394.
- (20) Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Wurfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E. *Progress in Photovoltaics* **2007**, 15, 1-18.
- (21) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green chemistry : theory and practice*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (22) Toivola, M.; Halme, J.; Miettunen, K.; Aitola, K.; Lund, P. D. *International Journal of Energy Research* **2009**, 33, 1145-1160.
- (23) Arakawa, H.; Yamaguchi, T.; Tobe, N.; Matsumoto, D.; Nagai, T. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94, 812-816.
- (24) Saito, M.; Fujihara, S. *Energy & Environmental Science* **2008**, 1, 280-283.
- (25) Onwona-Agyeman, B.; Kaneko, S.; Kumara, A.; Okuya, M.; Murakami, K.; Konno, A.; Tennakone, K. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters* **2005**, 44, L731-L733.
- (26) Jose, R.; Thavasi, V.; Ramakrishna, S. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, 92, 289-301.

- (27) Kim, K.; Lee, G. W.; Yoo, K.; Kim, D. Y.; Kim, J. K.; Park, N. G. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2009**, *204*, 144-147.
- (28) Grant, S.; Freer, A. A.; Winfield, J. M.; Gray, C.; Overton, T. L.; Lennon, D. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 25-32.
- (29) Technical Bulletin Pigments. N°56. Degussa
- (30) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3893-3946.
- (31) Kaneko, M.; Nemoto, J.; Sakata, M.; Hoshi, T.; Ueno, H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *599*, 23-30.
- (32) Stathatos, E.; Chen, Y. J.; Dionysiou, D. D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 1358-1365.
- (33) Murakami, T. N.; Kijitori, Y.; Kawashima, N.; Miyasaka, T. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2004**, *164*, 187-191.
- (34) Yum, J. H.; Kim, S. S.; Kim, D. Y.; Sung, Y. E. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2005**, *173*, 1-6.
- (35) Nakade, S.; Matsuda, M.; Kambe, S.; Saito, Y.; Kitamura, T.; Sakata, T.; Wada, Y.; Mori, H.; Yanagida, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 10004-10010.
- (36) Miyasaka, T.; Kijitori, Y.; Ikegami, M. *Chemistry Letters* **2007**, *36*, 190-191.
- (37) Du Pasquier, A.; Stewart, M.; Spitler, T.; Coleman, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 528-535.
- (38) Mori, S.; Sunahara, K.; Fukai, Y.; Kanzaki, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 20505-20509.
- (39) Ayllon, J. A.; Gutierrez-Tauste, D.; Zumeta, I.; Vigil, E.; Hernandez-Fenollosa, M. A.; Domenech, X. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2005**, *175*, 165-171.
- (40) Du Pasquier, A. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 7469-7474.
- (41) Yuelong, L.; Wonjoo, L.; Doh-Kwon, L.; Kyungkon, K.; Nam-Gyu, P.; Min Jae, K. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 103301.
- (42) Tebby, Z.; Babot, O.; Toupance, T.; Park, D. H.; Campet, G.; Delville, M. H. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 7260-7267.
- (43) Miyasaka, T.; Kijitori, Y.; Murakami, T. N.; Kimura, M.; Uegusa, S. *Chemistry Letters* **2002**, 1250-1251.
- (44) Chen, X.; Mao, S. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891-2959.
- (45) Patzke, G. R.; Zhou, Y.; Kontic, R.; Conrad, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 826-859.
- (46) Keat, Y. C.; Sreekantan, S.; Hutagalung, S. D.; Ahmad, Z. A. *Materials Letters* **2007**, *61*, 4536-4539.
- (47) Kim, J. H.; Oh, H. J.; Lee, N. H.; Shin, S. H.; Kim, S. J. *Nanoscience and Technology, Pts 1 and 2* **2007**, *121-123*, 1211-1216.
- (48) Jankovic, I. A.; Saponjic, Z. V.; Dzunuzovic, E. S.; Nedeljkovic, J. M. *Nanoscale Research Letters* **2010**, *5*, 81-88.
- (49) Henderson, R. K.; Jimenez-Gonzalez, C.; Constable, D. J. C.; Alston, S. R.; Inglis, G. G. A.; Fisher, G.; Sherwood, J.; Binks, S. P.; Curzons, A. D. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 854-862.
- (50) Estruga, M.; Domingo, C.; Ayllon, J. A. *Materials Letters* **2010**, *64*, 2357-2359.
- (51) Mills, A.; LeHunte, S. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1997**, *108*, 1-35.
- (52) Amans, D.; Malaterre, C.; Diouf, M.; Mancini, C.; Chaput, F.; Ledoux, G.; Breton, G.; Guillin, Y.; Dujardin, C.; Masenelli-Varlot, K.; Perriat, P. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 5131-5139.

- 
- (53) Callender, R. L.; Harlan, C. J.; Shapiro, N. M.; Jones, C. D.; Callahan, D. L.; Wiesner, M. R.; MacQueen, D. B.; Cook, R.; Barron, A. R. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2418-2433.
- (54) Finke, T.; Lingenfelter, D.; Bindler, K.; Eisele, U.; Bockhorn, H.; Brunklaus, G. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92*, 1823-1830.
- (55) Wang, M. T.; Qu, Q. Y.; Geng, H. W.; Peng, R. X.; Cui, Q.; Gu, X. H.; Li, F. Q. *Langmuir* **2010**, *26*, 9539-9546.
- (56) Nakajima, A.; Arimitsu, N.; Kameshima, Y.; Shibayama, Y.; Ohsaki, H.; Okada, K. *Surface & Coatings Technology* **2006**, *201*, 3038-3043.
- (57) Matsumura, M.; Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K. *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 82-86.
- (58) De Guire, M. R.; Niesen, T. P. *Solid State Ionics* **2002**, *151*, 61-68.
- (59) Gorlov, M.; Kloo, L. *Dalton Transactions* **2008**, 2655-2666.
- (60) Bay, L.; West, K.; Winther-Jensen, B.; Jacobsen, T. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 341-351.
- (61) Zakeeruddin, S. M.; Wang, M. K.; Anghel, A. M.; Marsan, B.; Ha, N. L. C.; Pootrakulchote, N.; Gratzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15976.
- (62) Toivola, M.; Ahlskog, F.; Lund, P. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 2881-2893.
- (63) Patterson, A. L. *Physical Review* **1939**, *56*, 978.
- (64) Maliakal, A.; Katz, H.; Cotts, P. M.; Subramoney, S.; Mirau, P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14655-14662.
- (65) Vaia, R. A.; Tchoul, M. N.; Fillery, S. P.; Koerner, H.; Drummy, L. F.; Oyerokun, F. T.; Mirau, P. A.; Durstock, M. F. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1749-1759.
- (66) Balasubramanian, B.; Kraemer, K. L.; Reding, N. A.; Skomski, R.; Ducharme, S.; Sellmyer, D. J. *Acs Nano* **2010**, *4*, 1893-1900.
- (67) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Progress in Photovoltaics* **2008**, *16*, 435-440.
- (68) Ho, K. C.; Lee, K. M.; Hu, C. W.; Chen, H. W. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 1628-1633.
- (69) Li, J. B.; Li, X.; Lin, H.; Wang, N.; Lin, C. F.; Zhang, L. Z. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2008**, *195*, 247-253.